

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**El sistema  $\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4$  como catalizador de craqueo de fracciones petrolíferas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**César Jiménez Sanchidrián**

DIRECTORES:

**José María Marinas Rubio**  
**José Vicente Sinisterra Gago**

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

FACULTAD DE QUIMICAS

11  
66.0  
JIM



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326703273

# EL SISTEMA $\text{SiO}_2$ $\text{AlPO}_4$ COMO CATALIZADOR DE CRAQUEO DE FRACCIONES PETROLIFERAS

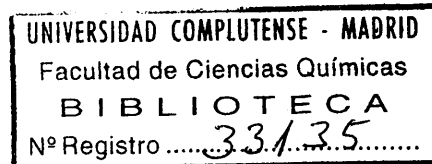


FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
BIBLIOTECA

## MEMORIA

que para optar al grado de Doctor presenta

**CESAR JIMENEZ SANCHIDRIAN**



b16495729

i38452526

MADRID, 1977



Deseo expresar mi más profundo agradeci  
miento al Prof. Dr. D. Jose M<sup>a</sup> Marinas  
Rubio y al Dr. D. Jose V. Sinisterra -  
Gago por su constante colaboración en -  
la dirección de este trabajo.

Agradezco asimismo a los Profs. Dres. -  
D. Rafael Pérez A.-Ossorio y D. Jose L.  
Soto Cámara, su ayuda prestada como Di-  
rectores del Departamento de Química -  
Orgánica, en cuyos laboratorios se ha -  
llevado a cabo la parte experimental de  
esta Memoria.



	<u>pag.</u>
OBJETIVOS DE LA TESIS . . . . .	12
INTRODUCCION GENERAL . . . . .	15
I.-SINTESIS Y NOMENCLATURA DE CATALIZADORES	
1.-INTRODUCCION . . . . .	47
2.-SINTESIS DE SISTEMAS COPRECIPITADOS . . . . .	51
3.-SINTESIS DE SISTEMAS DEPOSITADOS . . . . .	53
A.-Sistemas obtenidos en medio amoniacal . . . . .	53
B.-Sistemas obtenidos en medios oxiránicos . . . . .	57
II.-PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$	
1.-INTRODUCCION . . . . .	61
2.-PARTE EXPERIMENTAL . . . . .	74
1.-DISPOSITIVO EXPERIMENTAL . . . . .	74
2.-SUPERFICIE ESPECIFICA DE COMPUESTOS SOLIDOS. .	
1.-Superficie específica de los sistemas $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ obtenidos por coprecipitación .	78
2.-Superficie específica de los sistemas $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ depositados( obtención a mi- croescala) . . . . .	80
a).-Variación de la S. esp. con la can- tidad de $\text{AlPO}_4$ presente. . . . .	80
b).-Variación de la S. esp. con el tra- tamiento químico. . . . .	81
c).-Variación de la S. esp. con la natu- raleza del medio. . . . .	84
3.-Superficie específica de los sistemas $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ depositados(obtención a ma- croescala) . . . . .	85

### 3.-FORMA, TAMAÑO, Y DISTRIBUCION DE POROS DE LOS

CATALIZADORES . . . . .	105
1.-Distribución de poros de los sistemas	
$\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ (obtenidos a microescala) . . . . .	112
2.-Distribución de poros de los sistemas	
$\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ (obtenidos a macroescala) . . . . .	116
3.-Influencia del tiempo de calcinación en	
la estructura porosa del sistema. . . . .	122

### III.-ACIDEZ DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$

1.-INTRODUCCION . . . . .	129
2.-VALORACION DE LA ACIDEZ DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$	
EN MEDIOS NO ACUOSOS. . . . .	133
1.-Valoración de acidez de los sistemas obtenidos	
por coprecipitación . . . . .	135
2.-Valoración de acidez de los sistemas depositados	
a).-Variación de la acidez de los sistemas	
con el contenido en $\text{AlPO}_4$ . . . . .	137
b).-Variación de la acidez de los sistemas	
con el tratamiento químico. . . . .	142
c).-Variación de la acidez de los sistemas	
con la composición química del medio en	
que se obtienen. . . . .	144
d).-Variación de la acidez de los sistemas	
según la cantidad de muestra sintetizada. . . . .	144
3.-VALORACION CON VAPORES BASICOS	
1-Valoración con $\text{NH}_3$ gaseoso . . . . .	147
2.-Valoración de la acidez de los sistemas $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$	
por adsorción de amoníaco. . . . .	153
1-Método experimental . . . . .	153
2-Determinación de las isothermas de adsorción	
de amoníaco . . . . .	157

3.-Propiedades quimicotexturales de los cata lizadores después de una reacción.	
a).-Antes de ser sometidos a regeneración . . .	226
b).-Después de ser regenerados . . . . .	229
4.-Desactivación de los sistemas $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ por aminas aromáticas . . . . .	229

## V.-CRAQUEO DE HIDROCARBUROS ALQUILAROMATICOS

1.-INTRODUCCION . . . . .	235
2.-CRAQUEO DE HIDROCARBUROS ALQUILAROMATICOS SOBRE SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ .	
1.-Dispositivo experimental . . . . .	239
a).-Descripción de una experiencia. . . . .	240
b).-Análisis de productos . . . . .	241
c).-Caracterización de los productos de cra- queo. . . . .	242
2.-Variación de la conversión con la temperatura .	243
3.-Variación de la conversión con el tiempo espa- cial.	
a).-Según la naturaleza de la alimentación . .	247
b).-Según el catalizador empleado . . . . .	250

## VI.-CRAQUEO DE FRACCIONES PETROLIFERAS

1.-CARACTERISTICAS QUE DEFINEN A UN PRODUCTO PETROLIFERO LIQUIDO . . . . .	255
2.-CRAQUEO DE GAS-OILS SOBRE SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$	
1.-Dispositivo experimental . . . . .	269
a).-Catalizadores empleados . . . . .	269
b).-Alimentaciones empleadas . . . . .	269
c).-Descripción de una experiencia de craqueo de gas-oil . . . . .	271
d).-Tratamiento de los productos colectados. .	272



a).-Variación de las isotermas de adsorción de amoníaco según la naturaleza del sistema. . . . .	164
b).-Variación de las isotermas de adsorción de amoníaco con la composición química del sistema. . .	164
c).-Variación de $V_M$ según la temperatura.	169

#### IV.-DESACTIVACION DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$

1.-INTRODUCCION . . . . .	177
2.-METODOLOGIA EXPERIMENTAL . . . . .	187
3.-DETERMINACION DE LA TEMPERATURA OPTIMA DE REACCION. .	191
4.-DESACTIVACION DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ CON EL TIEMPO DE REACCION . . . . .	193
1.-Variación de la conversión con el tiempo de reacción . . . . .	193
2.-Computación de resultados . . . . .	194
3.-Cálculo de $X_0$ y $\beta$ . . . . .	201
4.-Propiedades quimico-texturales de los catali- zadores después de ser utilizados en una reacción.	
a).-Sin regenerar . . . . .	204
b).-Regenerados . . . . .	208
5.-Comparación de los resultados obtenidos con los de otros catalizadores. . . . .	211
5.-DESACTIVACION DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ POR BASES DE LEWIS CONTENIDAS EN LA ALIMENTACION	
1.-Ensayos realizados con el catalizador P2 . . . . .	215
2.-Desactivación de los catalizadores $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ por piridina y tiofeno . . . . .	218

2.-Determinación de la temperatura óptima de reacción . . . . .	272
3.-Variación de la conversión a gasolinas con el tiempo espacial . . . . .	276
4.-Variación de la conversión a gasolinas con la naturaleza de la alimentación . . . . .	278
5.-Variación de la conversión a gasolinas con la naturaleza del catalizador . . . . .	279
6.-Determinación del índice de octano de las gasolinas obtenidas . . . . .	280
3.-PROPIEDADES TEXTURALES Y DE ACIDEZ DE LOS CATALIZA- DORES $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ DESPUES DE SER UTILIZADOS EN UNA REACCION DE CRAQUEO DE GAS-OIL. . . . .	284
VII.-CONCLUSIONES . . . . .	297
VIII.-BIBLIOGRAFIA . . . . .	309



## OBJETIVOS DE LA TESIS

En la presente Memoria nos hemos propuesto la síntesis de :- sistemas ortofosfato de aluminio-sílice, con vistas a su utilización en procesos de craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos y de gas-oils tipo facilitados por la Industria. La idoneidad de los mismos frente a estos procesos, nos indicará su aptitud para catalizar otros muchos procesos tipo Friedel y Crafts, con los reaccionantes orgánicos en fase gaseosa.

Por otra parte, estos sistemas complementarán a los ortofosfatos de aluminio tipo Kearby que, sintetizados por nuestro Grupo de Investigación, en diferentes medios orgánicos e inorgánicos, han resultado de extraordinaria utilidad en el campo de los procesos de Friedel y Crafts. Nuestras investigaciones abarcan diversos puntos, a saber:

a).- Síntesis de sistemas ortofosfato de aluminio-sílice por el procedimiento más idóneo que permita llegar a una textura y acidez adecuadas para los procesos de craqueo en los que van a ser utilizados.

b).- Determinación de sus características texturales: superficie específica, forma, volumen total, tamaño y distribución de poros. Por otra parte se han estudiado sus propiedades ácidas, tanto por valoraciones con aminas e indicadores de diferentes constantes de Hammett, como por quimisorción de amoníaco.

c).- Aplicación de los sistemas optimizados, a procesos de craqueo de diferentes arenos de la serie  $\alpha$ -metálica, cuyos productos resultantes pueden analizarse fácilmente por téc-

nicas de cromatografía de gases.

d).- Utilización de los sistemas anteriores al craqueo de diferentes gas-oils tipo proporcionados por la Industria. Hemos estudiado las características fundamentales de las gasolinas resultantes: densidad específica, punto de anilina, ensayos FIA, índice de octanos, etc.

e).- Estudio de la desactivación de los catalizadores, por deposición de carbón en el transcurso de las experiencias.

f).- Estudio del envenenamiento de los mismos por acción de venenos orgánicos portadores de nitrógeno y azufre. Por la importancia que presentan como envenenantes en la Industria Petroleoquímica, hemos elegido a diferentes aminas (como bases nitrogenadas) y el tiofeno (como veneno sulfurado) que, añadidos en proporciones diversas en la carga de reacción, sirven de "testigos" de envenenamiento.

g).- Regeneración de los catalizadores desactivados por carbón o por agentes químicos y estudio de sus nuevas propiedades químico-texturales.

h).- Finalmente, en todos los casos, los resultados obtenidos con los sistemas ortofosfato de aluminio-sílice, han sido comparados con los provenientes de utilizar ortofosfatos de aluminio puros, con el fin de determinar el grado de idoneidad de unos y otros frente a los procesos de craqueo objeto de estudio.

La mayoría de los objetivos propuestos han sido cubiertos en el plazo de tres años, que ha durado la realización de la parte experimental de esta Memoria. Creemos haber iniciado una prometedora ruta de investigación que será continuada por nuestro Equipo de Investigación en los próximos años.

## **INTRODUCCION   GENERAL**



La composición química es, sin duda, el factor más importante y que determina de una forma más concluyente las propiedades catalíticas de un compuesto o sistema. Sin embargo, para una composición química determinada, las características pueden variar - dentro de un amplio intervalo, dependiendo de las condiciones y procedimientos de obtención de los catalizadores. La dispersión, la estructura porosa, el tipo de interacción entre los componentes del catalizador, los cambios cristaloquímicos y otros factores pueden influenciar, en gran manera, las reacciones catalíticas.

La evaluación de las propiedades catalíticas de un catalizador viene determinada, según Boreskov (1) por las siguientes características:

- a) Actividad catalítica, determinada para una muestra de sustancia reaccionante, por unidad de volumen de catalizador y unidad de tiempo, bajo unas condiciones prefijadas.
- b) Selectividad, caracterizada por la relación existente - entre la velocidad de formación de un producto inicial, a una temperatura y composición de la mezcla de reacción dadas.
- c) Estabilidad: térmica, frente al envenenamiento, y frente a periodos largos de utilización.
- d) Resistencia mecánica.
- e) Características hidrodinámicas determinadas por el tamaño, forma y densidad de las partículas del catalizador.

La "filosofía" para preparar un determinado catalizador estriba en las tres preguntas que se enumeran.

- 1.- Qué propiedades influyen estas características básicas, previamente enunciadas.
- 2.-Cuáles son los valores óptimos de estas propiedades o, más exactamente, cuál es la combinación más idónea de



dor frente a una reacción determinada.

- 3.- Cúales de estas propiedades pueden ser modificadas durante la preparación del catalizador, en orden a su optimación.

En lo que se refiere al proceso de catálisis heterogénea, sólido-gas, ha sido dividido en cinco etapas, bien diferenciadas:

- 1.- Transporte de los reaccionantes hacia la superficie interna y externa del catalizador. Esto supone, en general, un proceso de difusión macroscópica.
- 2.- Adsorción de los reaccionantes sobre la superficie del catalizador.
- 3.- Interacción de los reaccionantes adsorbidos, lo que supone una reacción o reacciones químicas superficiales.
- 4.- Desorción de los productos, lo que supone el abandono de la superficie del catalizador por parte de los mismos, - "dejando sitio" para que se repita el proceso catalítico.
- 5.- Transporte de los productos hacia fuera de los poros del catalizador, lo que vuelve a suponer un proceso de difusión macroscópica.

Las etapas 1 y 5 presentan naturaleza física y están gobernados por las leyes de la difusión siendo, con frecuencia, las fases determinantes del proceso.

El paso 3 es claramente químico, cayendo dentro del campo de la quimisorción. Realmente el proceso catalítico sería perfectamente conocido, lo que es tanto como decir que estaría perfectamente controlado, cuando se conociera todas las etapas enunciadas. Entonces, y solamente entonces, se podría postular el mecanismo para cualquier proceso heterogéneo gas-sólido, aunque este extremo se verá al final del apartado.

Comenzando por los procesos de difusión, que dependen en esencia de los sistemas porosos de los catalizadores, diremos que, en la

mentales:

- 1.- Determinación de los pasos que, en su síntesis, conducen a la creación de la estructura porosa de un adsorbente. Cuando se conocen estos pasos, los parámetros de la estructura de los poros pueden ser sistemáticamente modificados.
- 2.- Examen crítico, búsqueda y desarrollo de nuevos procedimientos que describan la estructura porosa de los adsorbentes, lo cual lleva a matematizar los procesos de difusión, con las consiguientes ventajas de un mejor conocimiento del proceso como unidad total.
- 3.- Investigaciones físicas y químicas sobre la naturaleza de los enlaces y reactividades de los grupos funcionales que existen sobre la superficie del catalizador.

No vamos a realizar un examen exhaustivo de estas investigaciones, de las que existen excelentes textos y revisiones bibliográficas (3, 9), pero sí a hacer referencia a algunas de las últimamente relacionadas con el campo de los catalizadores de craqueo. Es igualmente aceptado caracterizar a la estructura porosa de las sustancias, con independencia de la composición química, por los siguientes parámetros:

Superficie específica, S (expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$  de compuesto) que es una medida de la extensión superficial de las paredes de los poros de un gramo de adsorbente.

Volumen total de poros por gramo de adsorbentes (expresado en  $\text{ml/g.}$ ),  $V_p$ .

Diámetro o separación media entre poros (expresado en  $\text{\AA}$ );  $\overline{dp}$ .

Distribución de tamaño de poros,  $\frac{d V_p}{d \cdot dp} = f(\overline{dp})$ .

Los valores de estos parámetros se obtienen, fácilmente, por medidas de adsorción - desorción de gases. Últimamente resulta impresionante la bibliografía que, sobre estas características, -

existe aplicable a los catalizadores de craqueo. Haremos mención a alguna muy significativa. Karps y col. (9) describen un procedimiento para determinar el volumen de poros, que permite la evaluación rápida del ciclo de histéresis y no requiere correcciones de volumen. Romotawsky y Polanski, (10), evalúan el volumen de poros por determinación de los cambios en la impedancia eléctrica de los poros cubiertos de agua. Hamma y col. (11) determinan las distribuciones del volumen de poros en varios geles de sílice, por adsorción de oxígeno, llegando a resultados semejantes a los obtenidos con otros gases.

Wueller, (12), discute un modelo basado en la "teoría potencial" para describir la adsorción sobre una superficie heterogénea formada por mesoporos y microporos. Delen, (13), ha descubierto una nueva aproximación para calcular el volumen de poros a partir de las isotermas de adsorción de diferentes gases, coincidiendo con Radgy y Sellarold (14), en que el intervalo de los microporos debe aplicarse un "t" diferente.

Rootare (15), revisa la determinación de distribuciones de tamaño de poros realizado por porosimetría de mercurio, discutiendo los factores que afectan a la seguridad del método, en lo que se refiere a tamaño de partículas y área superficial, principalmente. Srata (16), realiza cálculos de tamaño y forma de poros, utilizando porosímetro de mercurio, a partir del ciclo de histéresis de las curvas de adsorción-desorción obtenidos.

Rootare y Spencer (17), han desarrollado un programa de computación para el cálculo de volumen de poros y distribución del área de los mismos, a partir de los datos proporcionados por el porosímetro. Wotzak (18), ha desarrollado un nuevo procedimiento de cálculo para corregir los errores inherentes a la falta de accesibilidad del mercurio de ciertos poros.

Krasotkin y col. (19), estudian el efecto del tamaño de las partículas sobre el volumen de poros no cubierto por el mercurio, - indicando para qué tamaño de partícula ese volumen puede despre-

ciarse. Rukenstein y col. (20) estudian los poros en forma de platos paralelos, previamente programados, en diferentes alúminas.

En cuanto a las técnicas cromatográficas aplicadas al estudio de las características de superficie específica, (21, 22) y poros de catalizadores (23-32), existe tal cantidad de bibliografía que solo podemos reseñar algunas de las citas más recientes, aunque también existen algunas magníficas revisiones al respecto (32).

Por otra parte, en la bibliografía existe un número creciente de trabajos que hacen referencia a las medidas de difusión a través de catalizadores mediante la técnica cromatográfica del reactor de pulsos (33), permitiendo evaluar incluso factores de tortuosidad (34, 35).

Paralelamente a las técnicas de adsorción y cromatográficas, han aparecido otras descritas en revisiones bibliográficas sobre catálisis (vease "Advance in Catalysis" ó "Catalysis Review"), destacando la microscopia electrónica (36) en sus diferentes variantes, técnica muy utilizable para el estudio de la forma, tamaño y distribución de poros de adsorbentes sólidos.

Pero si bien las características texturales tienen gran importancia en las etapas de difusión y transporte del proceso catalítico heterogéneo, parece ser que las características ácido-básicas del catalizador son las que determinan el proceso químico propiamente dicho. Con algunas excepciones, y ocupándonos ya de los catalizadores de craqueo, en uno de estos tres tipos, (37):

- a) Aluminosilicatos tratados en medio ácido.
- b) Combinaciones sintéticas amorfas de sílice-alúmina.
- c) Combinaciones sintéticas cristalinas constituidas por sílice-alúmina.

Todos ellos presentan el denominador común de ser ácidos a alta temperatura, atribuyéndose su actividad catalítica a esta aci-

dez y, habiéndose encontrado en algunos casos una ley de dependencia sencilla entre ambas propiedades. Sin embargo la naturaleza de los centros ácidos no se conoce exactamente en la mayoría de los casos, atribuyéndose unas veces a los centros de -- Brönsted (38-42), otras a los de Lewis (33), y otras, a ambos tipos de centros (43, 44). En muchos casos existe interconversión entre uno y otro tipo de centros (45).

Por otra parte, existen diferente "fortaleza ácida" de los centros ácidos, (46, 47, 48) que originan que el adsorberse sobre ellos las especies químicas aparezca, sobre las mismas un carácter carbocatiónico más o menos desarrollado. Por otra parte, la densidad superficial de centros ácidos de una determinada fortaleza es, en algunos procesos de craqueo o retro-Friedel y Crafts, la determinante de la actividad catalítica de los compuestos utilizados (49).

Existe una gran cantidad de procedimientos tanto para determinar la acidez total, como la distribución de centros ácidos. Entre ellos destacaremos las valoraciones en medios acuosos (50), basados en la adsorción de indicadores coloreados (46, 51, 55), calorimétrico (55, 56, 57), intercambio deuterio-hidrógeno, (58), adsorción de vapores básicos (59, 60, 61), espectroscopia I.R. (62, 63), R.M.N. de  $C^{13}$  (64), reacciones concretas que precisan de catalizadores ácidos (65, 66), etc. Forni (67), ha realizado una excelente revisión sobre determinación de acidez superficial de compuestos sólidos en la que se incluyen los procedimientos anteriormente enunciadas, así como procedimientos especiales y envenenamiento de centros ácidos.

Resulta aún un enigma el concepto de "centro activo" de los catalizadores, término creado por H. S. Taylor (68), sobre la observación de que la actividad catalítica de los sólidos parece estar localizada en ciertos puntos de la superficie. Aparte del carácter ácido-básico indiscutible de estos centros, en los procesos que nos ocupa y que han sido estudiados principalmente en reacciones de isomerización de alquenos (45, 69-78), o craqueo

activos parece depender de la topografía de su superficie (82).

Es conveniente distinguir entre buenas y malas superficies. Una buena superficie es la que se aproxima bastante a la ideal, mientras que una mala superficie contiene irregularidades reticulares.

El microscopio de emisión de campo (83, 84) y la difracción electrónica de baja energía (85), en general, confirman el modelo de superficie cristalina propuesto por la cristalografía clásica.

En la actualidad, nuevas técnicas como la espectroscopia fotoacústica (90), la espectroscopia electrónica Auger (91), o la espectroscopia de Laser Raman (92), están abriendo posibilidades insospechadas en este campo.

En cristales de gran perfección, los centros activos parecen ser caras, aristas o vértices especiales; los átomos no periféricos de una cara deben de tener todos la misma actividad potencial antes de la quimisorción, pero después esto puede no cumplirse y presentar heterogeneidad inducida.

Es de suponer que los sólidos imperfectos presentan defectos puntuales como huecos, átomos intersticiales, pliegues, vértices, - dislocaciones lineales emergentes y defectos lineales, como aristas, escalones, dislocaciones helicoidales y límites intergranulares.

Los métodos físicos mencionados anteriormente complementados con la microscopía electrónica, la difracción electrónica y los rayos X, han puesto de manifiesto estos defectos en las superficies de los cristales de la mayoría de los sólidos.

En la actualidad, algunos autores (1) sostienen que la actividad catalítica específica de un determinado catalizador, no depende de los "centros cristalográficos" (aristas, ángulos, etc.), o - cualquier tipo de dislocaciones. Según ellos, en las reacciones de gran interacción del reaccionante con el catalizador, las - dislocaciones geométricas no presentan influencia esencial en

la actividad catalítica específica. En efecto, la topografía del catalizador resulta muy difícil de mantener, produciéndose cambios estructurales con el tiempo. Sin embargo es posible que en procesos catalíticos que transcurran en condiciones suaves, las irregularidades iniciales puedan ser preservadas durante un largo periodo de tiempo y presenten influencia en la actividad catalítica específica del catalizador.

Investigaciones efectuadas recurriendo a la técnica de resonancia de spin electrónica de gases adsorbidos sobre sólidos, han puesto de manifiesto (82, 93) que en la superficie de algunos de éstos existen valencias libres. El problema es más complicado si se tiene en cuenta que muchos de los compuestos o sistemas utilizados como catalizadores presentan estequiometría elástica (es decir - son "Berthólidos") y que el número de ligandos de un determinado ión central puede cambiar, originando diferentes tipos de centros ácidos-básicos. Por otra parte la diferente naturaleza de los grupos funcionales que presenta el compuesto, o sistema, muchas veces transformables, durante un proceso determinado, complica aún más el problema de los "centros activos" que dependerán de la forma de obtención de estos catalizadores potenciales.

Vamos a fijarnos en algunos de estos aspectos, aplicados al caso concreto de la alúmina. Esta (94), es un material cuyas propiedades catalíticas se conocen desde hace bastantes años. Para su preparación se puede partir de aluminatos alcalinos, generalmente de sodio, o de sales de alúmina exentas de cationes alcalinos (nitratos, alcóxidos, etc.) En el primer caso hay que eliminar estos cationes, que siempre quedan retenidos por el catalizador restándole acidez. En el segundo caso, aunque el procedimiento es más caro, se obtiene un precipitado exento de alcalinos, con gran acidez.

De todos los óxidos metálicos sencillos más estudiados, la alúmina parece ser el único con actividad catalítica frente al craqueo. Este hecho se ha tratado de explicar en base al doble tipo de coordinación que presenta el aluminio en este compuesto. Como es sabido, la estructura de la alúmina puede considerarse formada por un

empaquetamiento de átomos de oxígeno, entre los que existen huecos octaédricos y tetraédricos. La diferencia de energía entre un ión aluminio en coordinación octaédrica o tetraédrica es pequeña y el que adopte una forma u otra dependerá, esencialmente, del entorno inmediato. La coordinación tetraédrica supone un número menor de enlaces entre el aluminio y el oxígeno, pero los enlaces son más fuertes que en coordinación octaédrica. Cuando el aluminio está tetracoordinado presenta carácter ácido de Lewis, mientras que cuando está hexacoordinado presenta carácter básico de Lewis.

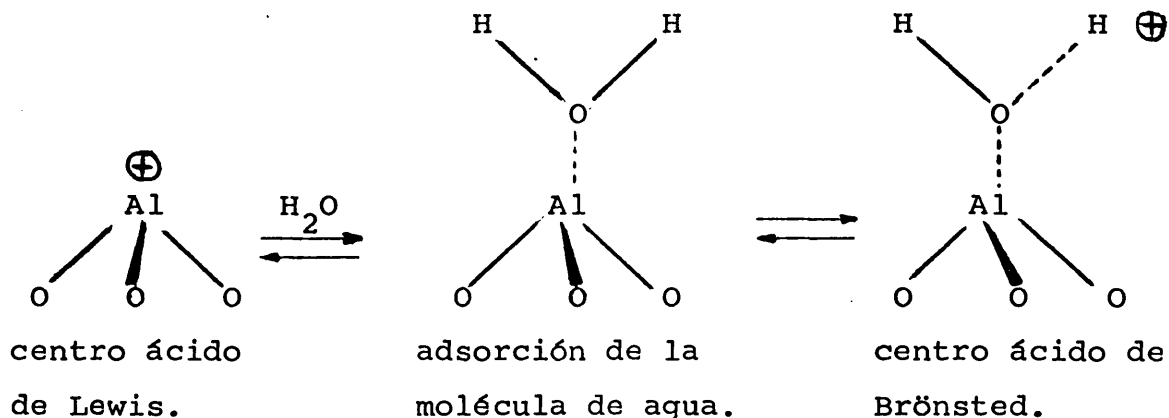
El procedimiento de síntesis seguido, generalmente, para los óxidos empleados en catálisis determina la existencia en su superficie de grupos hidroxilos, como consecuencia de verse interrumpida la polimerización en ese punto. Estos grupos hidroxílicos superficiales no son todos activos; solamente unos pocos están "super cargados", constituyéndose en centros ácidos de Brönsted, y que conforman la actividad catalítica.

Los grupos hidroxílicos superficiales pueden clasificarse en dos tipos: OH libres, que en IR se caracteriza por una banda aguda a  $3750\text{ cm}^{-1}$  y grupos OH unidos por puente de hidrógeno caracterizados por una banda ancha entre  $2800$  y  $3700\text{ cm}^{-1}$ . La población relativa de estos grupos en la superficie depende, por una parte, de la propia estructura primaria superficial, ya que la existencia de grupos OH unidos por puentes de hidrógeno, requiere una proximidad mínima entre los grupos OH y, por otro lado, del pretratamiento térmico a que se ha sometido al sólido, (95).

Al someter un sólido a temperaturas elevadas, experimenta variaciones en su superficie, de forma que se producen condensaciones entre grupos OH próximos formando enlaces siloxanos  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  u otros grupos oxidados con menor grado de hidratación. De la misma manera, no se puede hablar, como ya se dijo, de forma absoluta, de centros de Brönsted o Lewis, pues existe una interconversión entre ellos por coordinación o liberación de agua.

En el caso de la alúmina, se tiene:

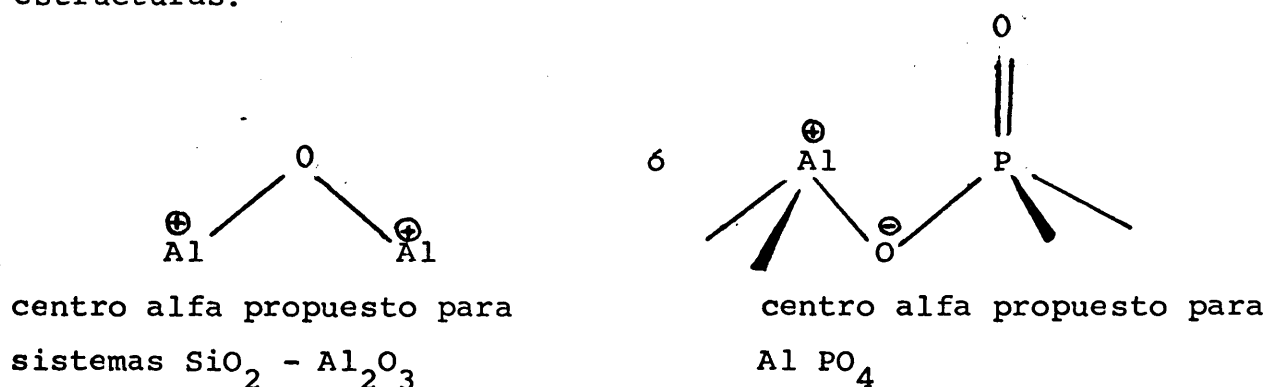




La interconversión de un tipo de centro en otro, viene influenciada notablemente por la temperatura, de manera que a cada temperatura un catalizador exhibe una distribución propia de centros ácidos (96).

El tratamiento del gel a elevadas temperaturas conduce a deshidrataciones internas, producidas entre los grupos hidroxilos vecinales que dan lugar a enlaces extraños entre los átomos de la superficie. Estos enlaces así creados, originan los denominados centros alfa, que poseen naturaleza ácido-básica.

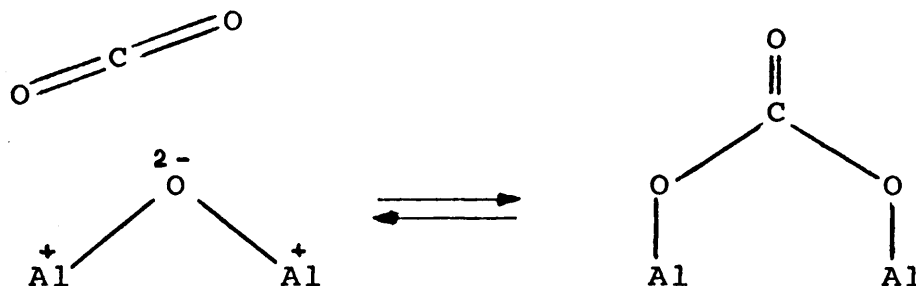
Peri, en estudios efectuados primeramente sobre geles de sílice - alúmina y sobre ortofosfatos de aluminio después, demuestra la existencia de este tipo de centros y propone para ellos las siguientes estructuras:



Estos centros, de carácter ácido-básico, se manifiestan por la adsorción selectiva de moléculas polares de carácter ácido-básico, tales como  $\text{ClH}$  y  $\text{CO}_2$ .

La adsorción de estas moléculas sobre los centros alfa, se explica

por una interacción ion-cuadrupolo.



La presencia en el espectro infrarrojo de una banda similar a la que presentan los carbonatos metálicos, justifica este tipo de adsorción (97). El papel de estos centros en la catálisis no está aún suficientemente esclarecido.

La existencia de centros ácidos en su superficie no es condición suficiente para afirmar que un determinado compuesto o sistema sea activo en reacciones de craqueo. Con frecuencia, geles de diferentes óxidos presentan una actividad catalítica muy baja frente a las procesos señalados, a pesar de poseer una acidez elevada. A veces se requiere, asimismo de la existencia de centros básicos, lo que indica que el proceso puede ser concertado, requiriéndose, pues, tanto centros ácidos como básicos.

De todas formas parece que las características texturales y de acidez, conjuntamente son las responsables, la mayoría de las veces de la actividad catalítica de un sólido en procesos de craqueo de hidrocarburos. Los óxidos comunmente utilizados en este sentido,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y mezclas en las que participan éstos,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  etc. poseen una gran superficie específica y unos valores de acidez considerables.

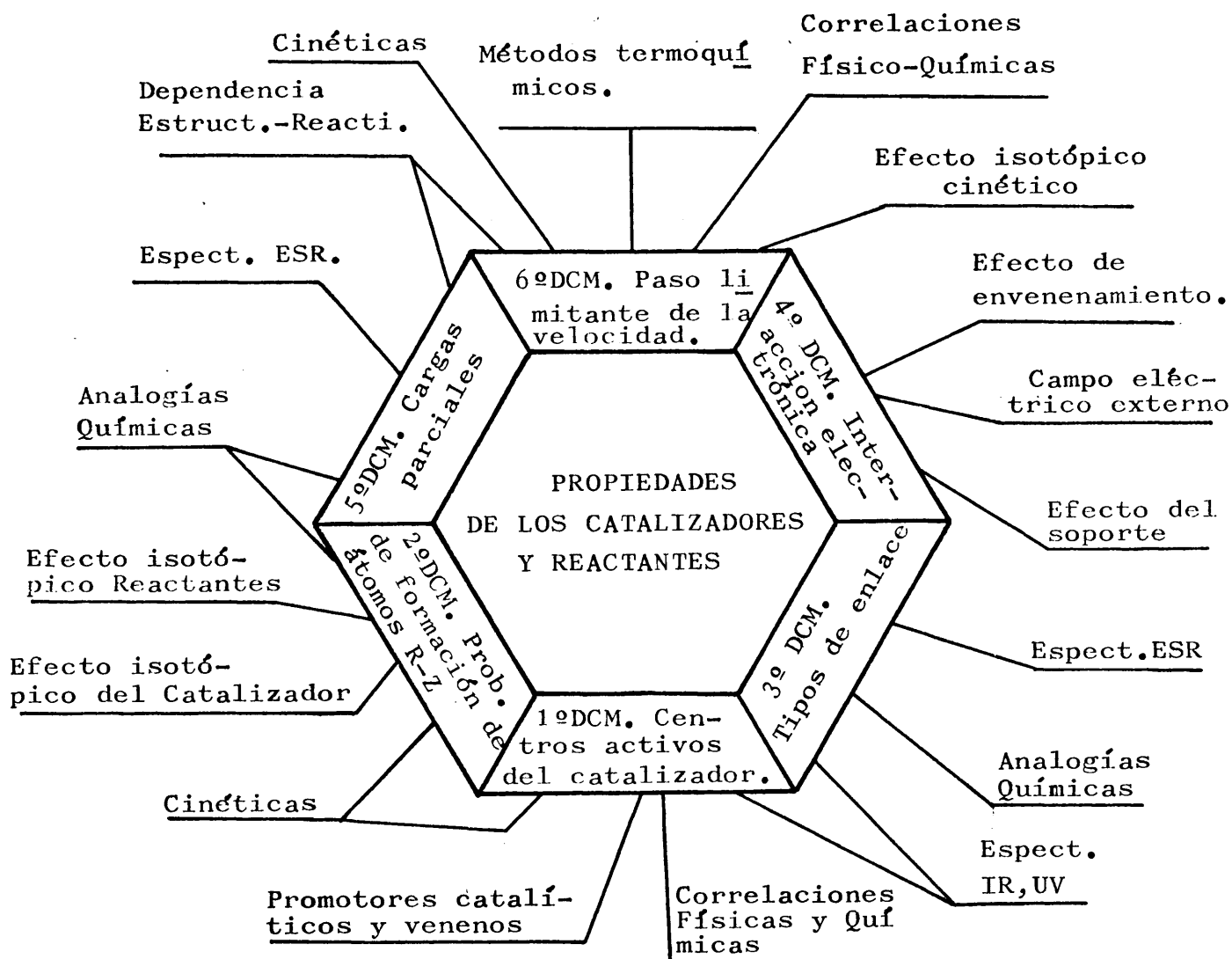
Indicaremos, finalmente, que las aparentes contradicciones entre las diferentes teorías que existen (ácido-base, electrónica, de multipletes, de campo ligando, etc.) y la consiguiente dificultad para formular mecanismos de Catálisis, de tipo general, es debido a que dichas teorías se fundamentan únicamente en ciertas propiedades de los sistemas catalíticos, despreciando otras que también presentan suma importancia. Para obviar - esto, y en un intento de sistematizar las fases que conducirían

generalizada e integral, Gati y col. (98, 99) han propuesto - seis "características determinantes de los mecanismos" o " D.C. M." . (determining characteristics of the mechanisms) que, aunque aplicadas inicialmente a procesos catalíticos de isomerización de olefinas y oxidación de CO, parecen poderse aplicar, en principio, a cualquier proceso catalítico.

A continuación se enuncian estos seis "D.C.M."

- 1.- Naturaleza química y geométrica de los centros del catalizador ( $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$ ) que intervienen en el proceso catalítico.
- 2.- Forma de movimiento en el espacio y en el tiempo de los átomos de los reaccionantes sobre los centros de reacción (por ej. forma de asociación, disociación concertada, etc.) Este "D.C.M." refleja más directamente el carácter cíclico de los mecanismos de Catálisis.
- 3.- "Estados orbitales" de los sistemas de RZ- átomos, o en la aproximación más sencilla, los tipos de enlace ( $\pi, \sigma$ , iónico, etc.) existentes entre los centros activos del catalizador y los intermedios de reacción.
- 4.- Influencia de las interacciones colectivas del sistema catalítico, especialmente las electrónicas, sobre los reaccionantes adsorbidos.
- 5.- Influencia de la distribución de carga fraccionarias en el centro de reacción durante el transcurso de la misma. En su aproximación más sencilla ésto equivale a conocer la - carga de los intermedios de reacción (por ej. carácter carbocationico, carbaniónico, de ión oxonio, etc.).
- 6.- Energía puesta en juego en el proceso, o mejor, los valores máximos y mínimos de la energía (calores de adsorción, energía de activación) que se han desarrollado en la reacción . En su sentido más sencillo, esto equivale a conocer cual es la fase determinante del proceso.

En la figura adjunta se indican los procedimientos de investigación, puestos en juego en Catálisis, para el conocimiento de estos seis "D.C.M."



Cuanto mayor número de "características determinantes de Catálisis" se conozcan, mejor se conocerá el mecanismo de un proceso catalítico. La generalización, abre posibilidades insospechadas que se desarrollarán, según Gati, en los próximos años.

El término craqueo o "cracking" se aplica a las reacciones de descomposición de hidrocarburos en otros de menor magnitud molecular, por la presencia de catalizadores. Aplicado al petróleo, el craqueo se utiliza para aquellas fracciones con puntos de ebullición comprendidos entre 200 y 500 °C. La importancia del craqueo se pone de manifiesto si se tiene en cuenta que -diariamente se procesa más de un millón de toneladas de petróleo, utilizándose asimismo, más de 60 Tm. de catalizador por día.

El proceso de craqueo lleva aparejado una serie de interrogantes, entre los que destacaremos; los tipos de reactores utilizados, clases de catalizadores, envenenamiento y regeneración de los mismos, evaluación de la actividad catalítica y mecanismo del proceso. De las técnicas catalíticas de craqueo existen excelentes revisiones, (100-107), y, por otra parte, todo lo dicho al tratar de los catalizadores de contacto es aplicable al proceso, de lo que seguidamente, centraremos nuestra -atención, en el mecanismo del proceso.

La acción de los catalizadores en el craqueo de hidrocarburos se explica admitiendo que las moléculas reaccionantes se están modificando de algún modo, adquiriendo energía, o formando productos intermedios en regiones próximas a la superficie del catalizador, se han propuesto varias teorías para explicar los detalles de éste comportamiento. En una de ellas se supone que el producto intermedio es una asociación entre la molécula de reactante y una zona de la superficie del catalizador; es decir, las moléculas están ligadas de algún modo a la superficie.

En otra teoría, se supone que las moléculas están en un entorno próximo a la superficie encontrándose bajo la influencia de las fuerzas de superficie; de acuerdo con esto, las moléculas poseen movilidad y libertad de giro aunque están modificadas -aquellas fuerzas. En una tercera teoría se supone que se forma un complejo activado de naturaleza radicalica en la superficie

hacia el seno de la corriente gaseosa provocando una cadena de reacciones en nuevas moléculas, antes de ser finalmente destruido.

En contraste con las dos primeras teorías, que consideran al catalizador como "moderador", en todo instante, del proceso catalítico por admitir que la reacción se realiza en su superficie, esta última teoría considera al catalizador como foco - iniciador de la reacción o generador de radicales libres, verificándose la reacción, posteriormente, en el seno del gas. Este proceso se produce compitiendo con los puramente catalíticos y se ve notablemente favorecido por la temperatura, por lo que recibe el nombre de craqueo térmico.

En las reacciones en fase gaseosa catalizadas por sólidos, la presencia de las moléculas de un gas reactivo en la superficie del catalizador, hace que se efectue la reacción. Pero el modo de utilización del catalizador (esferas, pastillas, grano etc.) determina la existencia de procesos paralelos que por si mismos pueden llegar a controlar la velocidad de reacción si la resistencia que ofrecen a la reacción es superior a la acción puramente catalítica. Para una sola partícula de catalizador poroso, en una serie de fases, a saber:

- 1 - Resistencia de la película gaseosa. Los reactantes han de difundirse desde el seno del gas hasta la superficie exterior del catalizador. El flujo del gas atravesando el lecho catalítico puede ser tan elevado que no permita un contacto mínimo entre el gas y la superficie de la pastilla del catalizador.
- 2 - Resistencia a la difusión en los poros. Como el interior de la pastilla tiene un área mucho mayor que la superficie exterior, la mayor parte de la reacción tendrá lugar dentro de la propia pastilla. Por consiguiente, los reaccionantes han de desplazarse hacia su interior, a través de los poros.

- 3 - Resistencia en la superficie. En su desplazamiento las moléculas han de ligarse al algún punto a la superficie del catalizador donde reaccionan, para dar productos - que, después, se liberan a la fase fluida, dentro de los poros.
- 4 - Resistencia a la difusión de los productos en los poros. Los productos se difunden, seguidamente hacia el exterior de la pastilla.
- 5 - Resistencia de la película gaseosa a los productos. Los productos se mueven desde la salida de los poros del catalizador hasta el seno de la corriente gaseosa.
- 6.- Resistencia al flujo de calor. Para las reacciones rápidas que van acompañadas de gran desprendimiento o absorción de calor, el intercambio de éste en la zona de reacción puede no ser lo suficientemente rápido para que la pastilla se mantenga en condiciones isotérmicas. Si ocurre ésto, la pastilla se enfriará o calentará, lo que - puede afectar grandemente a la velocidad del proceso. Por consiguiente, la resistencia a la transmisión del calor a través de la película gaseosa o dentro de la pastilla puede influir sobre la velocidad de reacción.

De todos los procesos citados, tan solo la resistencia en superficie es puramente químico y debido, estrictamente, a la acción del catalizador.

El resto de los pasos es de origen físico.

Para cada proceso se propone una ecuación cinética considerando - que la velocidad de reacción es controlada unicamente por él. El desarrollo de la cinética de los procesos catalíticos heterogéneos está fuera de los objetivos de esta memoria, aunque puede encontrarse a la bibliografía (107).

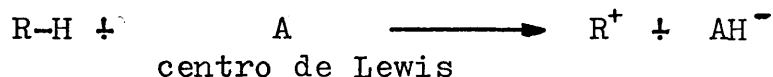
Al químico orgánico le interesa especialmente, el proceso que tiene lugar en los "centros activos de la superficie del catalizador. Se admite que se dan las tres fases siguientes.

- a) Adsorción de la molécula de reaccionante sobre un "centro activo" situado sobre la superficie del catalizador.
- b) Descomposición del complejo molécula de reaccionante centro activo, en el mismo "lugar" donde se formó.
- c) Desorción de los productos de reacción, con la siguiente liberación del centro activo.

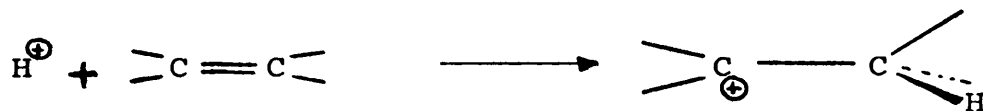
Desde el punto de vista catalítico el proceso más interesante es el debido al fenómeno de superficie en que se supone que la reacción tiene lugar en los centros activos de la misma admitiéndose que se presentan, sucesivamente, las tres etapas siguientes:

- a) Adsorción de una molécula en la superficie, quedando ligada a un centro activo.
- b) El complejo intermedio, formado en la interacción molécula de reaccionante - centro activo evolucionado descomponiéndose en el mismo lugar donde se formó.
- c) Los productos de reacción se desorben desde la superficie, con lo cual el centro activo queda libre.

El primer paso de reacción, o fase de iniciación, sigue la formación de un carbocatión, generado según Bloch y Pines (108) por transformación de un ión hidruro, según el esquema:



sobre un centro ácido activo (de Brönsted o Lewis) del catalizador Thomas, (109), supone que el carbocatión se forma a partir de una olefina, generada por craqueo térmico:



Tanto si se admite el mecanismo propuesto por Thomas para la iniciación del craqueo catalítico, como si se admite el de Bloch y

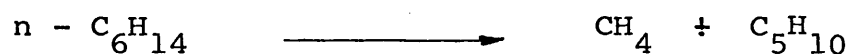


transformaciones, que determinan la estructura de los productos finales.

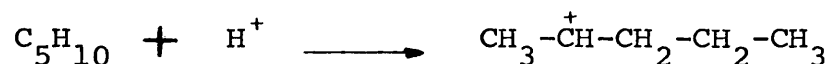
La evolución de los carbocationes originados en la fase de iniciación depende de la naturaleza de los mismos, pudiendo conducir a transposiciones que les den mayor estabilidad, fragmentaciones, e incluso reacciones con otras moléculas que conduzcan a productos de mayor magnitud molecular.

Para ilustrar el mecanismo del craqueo catalítico, consideramos brevemente las reacciones que tienen lugar en el craqueo de n-hexano sobre un catalizador convencional de sílice-alúmina.

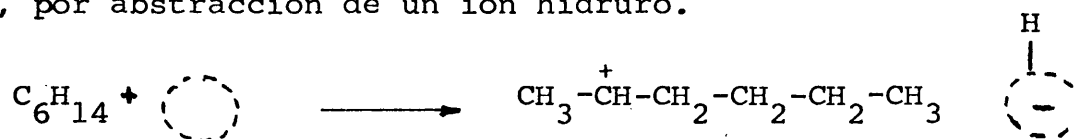
1º.- La reacción comienza con un suave craqueo térmico, que da lugar a una olefina.



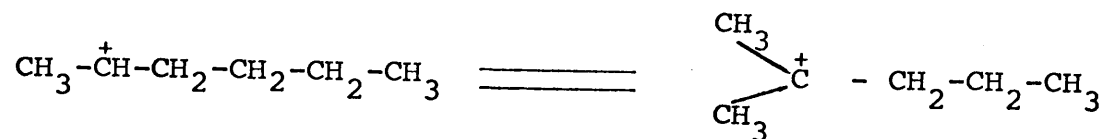
2º.- La olefina, se adsorbe sobre un centro ácido de Brönsted, dando lugar a un carbocatión .



Pero también se puede generar a partir de un centro de Lewis, por abstracción de un ión hidruro.

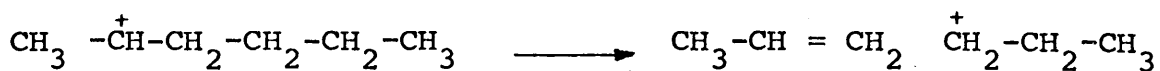


3º.- El catión generado en cualquiera de los dos pasos anteriores, puede evolucionar, estabilizándose.

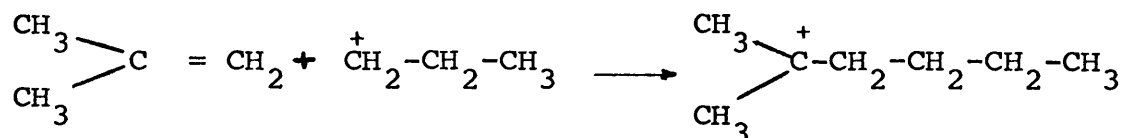


A continuación este catión, más estable, sufre una ruptura por la posición beta respecto del carbono que soporta la carga, generando una olefina y un nuevo carbocatión .

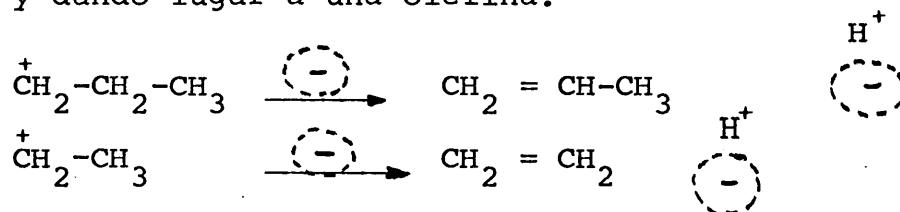
rectamente la ruptura beta respecto al carbono del enlace en el que soporta la carga . .



Las olefinas generadas de esta manera pueden seguir fragmentándose según el esquema general de craqueo, adsorbiéndose sobre un centro de Brönsted y dando lugar a los carbocationes que pueden, seguir fragmentándose según el esquema general, o bién adicionarse a olefinas, dando lugar a cationes de mayor magnitud molecular.



40.- El paso final de la reacción viene determinado por la ce si ón de un protón de los carbocationes generados a lo lar go de la reacción a catalizador, perdiendo así la carga y dando lugar a una olefina.



Como puede apreciarse el craqueo catalítico de hidrocarburos pue de con ducir a una gran cantidad de productos de reacción, cuyo n úmero y naturaleza depende, en principio, tanto de la naturaleza del catalizador como de la longitud y forma de la cadena hidrocarbonada.

De ahí, que la propiedad más importante del catalizador sea la se lectiv idad, entendiéndose por tal. propiedad del catalizador la que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, mu chas veces la de una determinada, no afectando a las demás.

Presenta especial interés el craqueo de hidrocarburos alquilaro-máticos. Por una parte, la gran sencillez de las reacciones a que dan lugar permite el estudio cinético y mecanístico del proceso.

Por otro lado y desde un punto de vista industrial, el ser estos hidrocarburos componentes de los gas-oils, interesa conocer la degradación de los mismos a coque durante los procesos de craqueo. Este carbón al quedar depositado sobre la superficie del catalizador, lo va desactivando paulatinamente, siendo necesaria la periódica regeneración.

En cuanto al aspecto mecanístico del craqueo de mono-alquilbencenos sobre sílice-alúmina y sustancias afines, la mayoría de los autores consideran casi exclusivamente la adsorción de la molécula de reactante sobre un único centro activo, seguida de la descomposición "in situ", con la consiguiente producción de benceno y la correspondiente olefina.

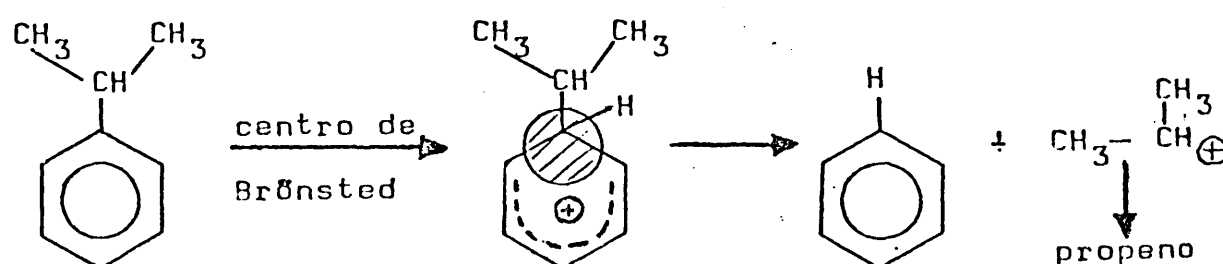
No obstante, es aceptada la posibilidad de participación de un -segundo centro libre en la superficie (110), ya que sobre determinados sistemas, con densidad de centros ácidos elevada, estos hidrocarburos pueden adsorberse sobre dos centros activos sin alterar su estructura (111). Algunos trabajos relacionados con el estudio de la adsorción de hidrocarburos sobre la superficie del sistema sílice-alúmina, (108), aportan pruebas en el sentido de que la formación del carbocatión no se debe únicamente a la protonación del núcleo aromático, sino también a la pérdida de un ión hidruro por la cadena alquílica unida al anillo.

Parece, pues, universalmente aceptado que el craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos transcurre por formación de un carbocatión, si bien existe controversia acerca de su origen.

Andreu y col. (112) en múltiples estudios realizados sobre el craqueo de monoalquilbencenos sobre catalizadores convencionales de sílice-alumina, han encontrado que las velocidades de reacción de los diferentes compuestos estudiados, están en el mismo orden que la secuencia de estabilidades de los carbocationes clásicos (iones carbenios) originados por ruptura del enlace Carom.-Calif., -esto es:

La secuencia de reactividades encontradas, así como la distribución de productos, se explica suponiendo un mecanismo a través de carbocationes clásicos. Asimismo, los factores frecuencia similares, que presentan el n-butilbenceno, isopropilbenceno, y -secbutilbenceno, son indicativos de que el complejo activado, y el mecanismo, debe, en consecuencia, ser de naturaleza semejante en todos ellos.

El complejo intermedio, necesario para el mecanismo E1, podría formarse por protonación del anillo aromático en los centros de Brönsted, según la secuencia:

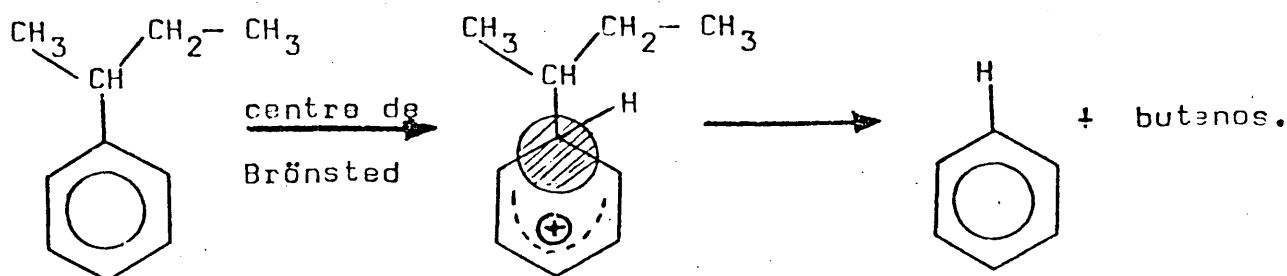


La mayor o menor susceptibilidad del reactivo a ser protonado, - puede explicarse bajo el punto de vista de la polarización, de manera que la velocidad de reacción con que una molécula craquea, dependerá del grado de polarización en que se encuentra, en las condiciones de trabajo. La misión de los centros ácidos del catalizador es la de polarizar la molécula del reaccionante; sin embargo, a veces, la propia temperatura de trabajo es suficiente para provocar en determinadas moléculas polarización elevada, con lo que el intermedio de reacción se alcanza tan sólo con la presencia de centros debilmente ácidos en la superficie del catalizador.

El efecto de los grupos alquílicos sobre el carbono que soporta la carga positiva, juega un papel importante sobre la velocidad de reacción: Cuanto mayor es el efecto inductivo  $+I$  de los grupos alquilo, mayor es la velocidad de reacción.

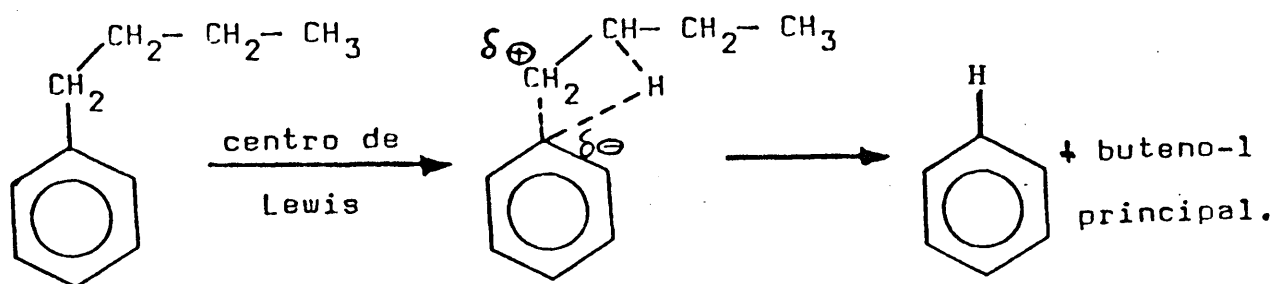
La distribución relativa final de productos, aporta bastante luz para la elucidación mecanística dle proceso. Generalmente se acepta como prueba necesaria y suficiente del carácter primario de los productos de reacción, que su distribución no varie, al menos significativamente, en función del tiempo de - contacto, pues de lo contrario, indicará la presencia de procesos de isomerización secundarios. Estos últimos, se ven influenciados notablemente por la temperatura.

En el craqueo de secbutilbenceno, se ha observado cambio en la distribución relativa de los productos obtenidos, por efecto de la temperatura de reacción, aunque a altas temperaturas se sigue formando predominantemente E-buteno - 2, más estable termodinámicamente; en consecuencia, y para justificar las - reacciones secudarias de isomerización que se producen, se puede formular un mecanismo que transcurre con un cierto carácter iónico, y que esquematizamos a continuación.



En el craqueo de nbutilbenceno, por el contrario, no se encuentra una variación apreciable en la distribución de los productos finales por efecto de la temperatura, lo que hace pensar - que no existe ninguna especie intermedia susceptible de conducir a unos productos u otros, en función de la estabilidad termodinámica de los mismos. Esto implica un mecanismo de carácter

concertado que, en el caso del *n*-butilbenceno, transcurre según el esquema:



Por tanto el mecanismo aceptado para el craqueo catalítico, de hidrocarburos alquilaromáticos es de marcado carácter iónico o concertado, en razón a la naturaleza del reactivo.

Cuando una reacción transcurre en fase gaseosa y en presencia de un catalizador, es condición indispensable que los reaccionantes se adsorban sobre aquel.

Esto presupone un buen conocimiento de las etapas de adsorción y desorción químicas que ocurren sobre la superficie del sólido.

El intento de relacionar la velocidad de una reacción catalítica heterogénea mediante ecuaciones similares a las usadas en catálisis homogénea, no es válido, ya que los requerimientos de una y otra forma de catálisis son radicalmente distintos.

Las ecuaciones de velocidad en catálisis heterogénea, se basan en los 7 pasos elementales mencionados en la parte teórica de ésta Memoria y suponen que existe una verdadera reacción química entre los centros activos y los reactantes. Por otra parte, las condiciones de experimentación deben ser tales que eliminen las etapas físicas, con lo que se puede considerar que la presión parcial en la superficie del catalizador es la misma que en la fase gaseosa.

Una vez supuesto un mecanismo y teniendo en cuenta las reglas de Skrabal y Herbo-Ounter, puede escribirse la ecuación del paso más lento en términos de las concentraciones de las moléculas adsorbidas, centros activos ocupados y presiones parciales de los gases en la interfase.

La determinación del paso más lento de cualquiera de los fenómenos de superficie es el primer aspecto a considerar a la hora de realizar un estudio cinético.

Imaginemos moléculas que se adsorben, reaccionan y se desorben de la superficie, según el esquema.



A partir de las determinaciones de adsorción sabemos que una ele  
vación en la presión origina un incremento en la cantidad de sus  
tancias adsorbidas; por consiguiente, si la adsorción es la eta  
pa controlante de la velocidad, un incremento en la concentración  
del reactante originará un aumento de la velocidad de reacción.

Si la etapa controlante es la desorción, no obtendremos aumento  
alguno en la velocidad al aumentar la concentración del reactan  
te, ya que la desorción es un proceso de equilibrio entre el cen  
tro activo y las moléculas de productos, y no está afectada por  
un aumento en la concentración de reactantes.

Cuando el factor controlante es la reacción química, podemos su  
poner que todos los centros activados están actuando sin cesar.  
Sobre ésta base, existe la posibilidad de la actuación de uno o  
varios centros activos en el proceso. La determinación de que -  
sea éste el paso controlante de la reacción se observa a partir  
de los estudios de adsorción, ya que al aumentar la presión del  
reactante no se obtiene un aumento lineal de la velocidad de -  
reacción ( lo que indicaría que el paso controlante de la velo-  
cidad es la adsorción de reactantes), ni un valor constante de  
la velocidad (que indicaría que el paso controlante es la desor  
ción de productos).

En el craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos, los mecanismos  
ordinariamente aceptados consideran el paso controlante de la -  
velocidad, la reordenación de enlaces en el estado adsorbido  
(109), (110), (111).

Un dato interesante que puede ayudar a una determinación más -  
exacta del mecanismo, es el balance de energía que se da en el  
centro activo, y que según Wojchiechowski para el caso del cra-  
queo de cumeno es:



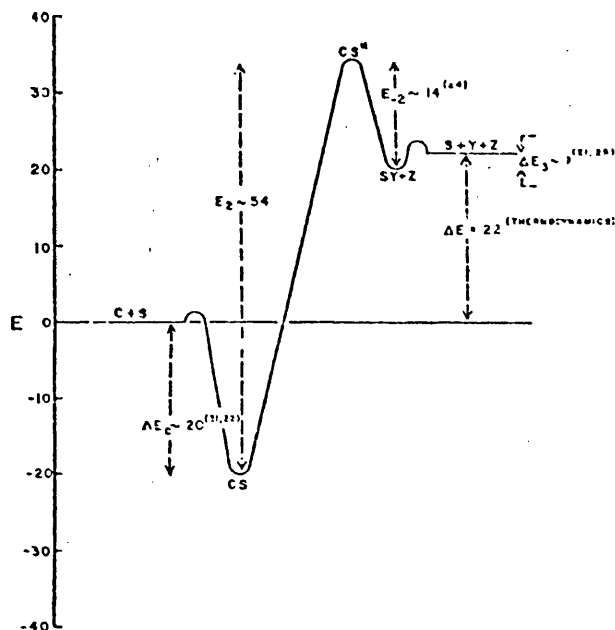


Diagrama de energía para el craqueo de cumeno

La energía de activación a 500°C., para el craqueo de cumeno es 54 Kcal./mol, valor considerablemente menor que la necesaria para dar craqueo térmico.

En la figura se observa que el calor de adsorción de cumeno sobre un centro activo es 20 kcal./mol., mientras que el calor de adsorción de benceno es 7 kcal./mol. Esta diferencia de valores en los calores de adsorción determina que el cumeno se adsorba más fuertemente que el benceno.

Por otro lado, el calor de adsorción del propileno sobre diversas superficies se ha estimado en 1 kcal./mol.

De ésta manera, en la competición de reactantes y productos por su adsorción sobre el centro activo, se adsorberá preferentemente el cumeno.

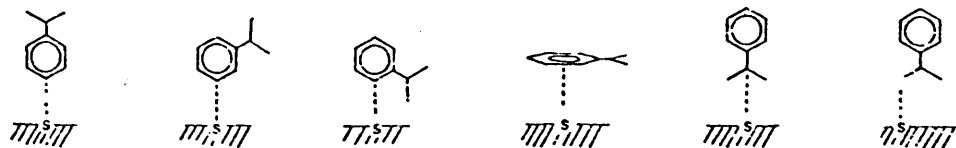
Por otra parte, la diferencia de entropías entre el cumeno y el benceno en la fase adsorbida es mayor que en fase gaseosa, lo -

que puede explicarse porque el cumeno puede adsorberse en 6 formas diferentes, mientras que el benceno lo hace sólo en dos:

#### ADSORCION DE BENCENO



#### ADSORCION DE CUMENO



Posibles formas de adsorción de benceno y cumeno sobre un centro activo

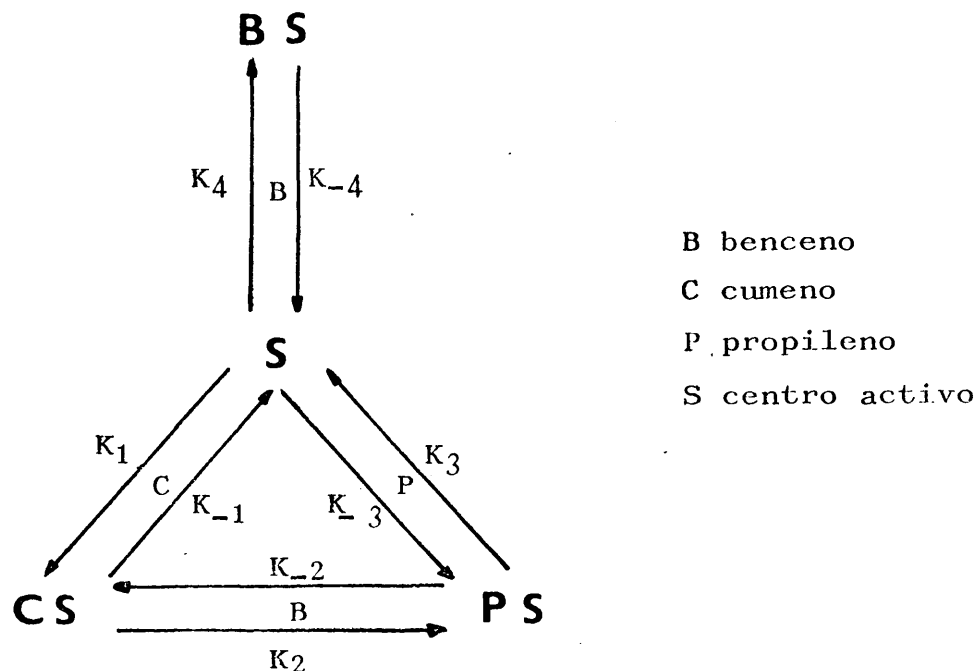
De todas éstas posibles formas de adsorción del cumeno, las 4 primeras suponen la formación de un carbocatión sobre el anillo aromático, mientras que en las dos últimas, el carbocatión se genera a partir de la cadena lateral más allá del anillo.

No vamos a hacer aquí una exposición de las ecuaciones que describen los procesos catalíticos ni de los diseños de reactores empleados comúnmente en catálisis heterogénea, de lo que existen excelentes textos en la bibliografía (106,114)

Sobre éstas bases se llega a la elucidación de un mecanismo que describe el proceso catalítico.

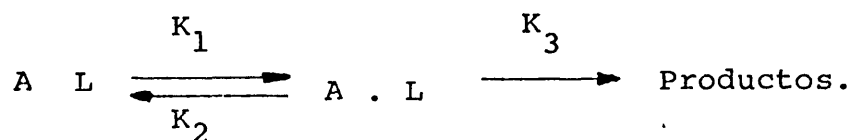
En el craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos, los mecanismos cinéticos aparecidos van desde el elemental propuesto por Thomas (109), que incluye la participación de un único centro ácido de Brönsted hasta el mecanismo en delta propuesto por Best y Wojciechowski (116) que incluye la participación de diversos equilibrios de los reactantes y productos de reacción adsorbidos sobre

un centro activo. El esquema aplicado al caso del cumeno aparece esquematizado a continuación:



Sin embargo, el modelo propuesto, que presenta la ventaja de poder efectuar el estudio global del proceso, no es especialmente adecuado para determinar cual es el paso controlante de la velocidad de reacción.

Otros mecanismos aparecidos, consideran casi exclusivamente la adsorción de la molécula de reactante sobre un centro activo, seguida por la descomposición en el estado adsorbido, produciéndose benceno y olefina, según el esquema propuesto por Prater y Lago (113), generalmente aceptado por otros autores (116,117, 118, 119).



donde A y L representan la molécula de reactante y un centro li

bre respectivamente.

Recientemente han aparecido trabajos que consideran bien un modelo cinético en el que participan dos o más centros activos - del catalizador (120) (121), o bien que la adsorción del reactante ocurre con disociación en uno, dos o más centros (122). Tranbouze (123), propone un mecanismo considerando ambas face-tas; el reactante se adsorbe sobre dos centros activos sin que brantar su estructura, admitiendo la posibilidad de participación de 1 a 3 centros libres próximos.

Estos modelos mecanísticos exigen una adecuada población y distribución de centros activos del catalizador para que se pueda dar la adsorción en varios centros, lo que hace muy relativa la generalización del mecanismo.

Asimismo, ninguno de los modelos propuestos permite determinar, con seguridad, la naturaleza de los centros activos, sus posibles analogías o diferencias (Brönsted o Lewis), admitiéndose indistintamente la participación de ambos tipos de centros ácidos.

Otro aspecto que no reflejan los mecanismos hasta ahora aparecidos en la bibliografía, es la función de los centros básicos en el craqueo de hidrocarburos, a los que Peri considera indispensable y cuyo papel no está aún muy esclarecido.



I.-SINTESIS Y NOMENCLATURA

DE LOS SISTEMAS  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$



11. 1. INTRODUCCIÓN.

Los sólidos porosos utilizados como catalizadores de craqueo han adquirido una importancia progresivamente durante las últimas décadas, tanto en el campo de la investigación pura, como en de las aplicaciones industriales. Estos sólidos poseen una estructura porosa determinada y pueden ser preparados por métodos de síntesis específicos (124).

En la actualidad se pueden sintetizar catalizadores de contacto, bien con una función puramente específica (125) o bien con una enorme versatilidad de aplicación, principalmente, en el campo de las reacciones orgánicas (126, 127, 128).

El mayor problema en el estudio de sólidos amorfos consiste en la dificultad de obtener unas propiedades superficiales reproducibles, debido a la gran diversidad de factores que influyen en las diferentes etapas por las que su síntesis transcurre.

En el caso de los óxidos amorfos, se generan por un proceso de polimerización dando lugar a unas micelas crecientes de desarrollo irregular. Por este motivo, la geometría y composición química de la superficie no depende tanto de la estructura superficial y modificaciones cristalinas como del método de obtención seguido para el crecimiento de estos polímeros inorgánicos.

En segundo lugar la deshidratación y deshidroxilación en la superficie de los óxidos amorfos es un proceso complejo e irreversible y determina las propiedades de adsorción molecular específica de estos compuestos.

Finalmente, durante la síntesis y posterior tratamiento de estos óxidos pueden quedar ocluidas impurezas en su estructura, que afectan drásticamente a sus propiedades ácidas y básicas, con la consiguiente modificación de sus propiedades catalíticas.

Las propiedades texturales de los sólidos, pueden modificarse - introduciendo cambios de átomos metálicos y no metálicos en su estructura (129).



Este fenómeno ocurre a nivel de microporo y, con frecuencia desmoronamientos y deterioros de la red, con el consiguiente incremento de la superficie específica del sólido.

Paralelamente se aprecian modificaciones en aquellas propiedades químico-superficiales relacionadas íntimamente con la naturaleza de los átomos de intercambio.

En esta línea se encuentra también una serie de catalizadores obtenidos por distribución de una sustancia activa sobre la superficie de un gel previamente formado. Se habla así de catalizadores obtenidos por impregnación, floculación y deposición, empleándose cada uno de estos términos según la composición relativa del elemento activo en la mezcla final.

Básicamente el anclaje de la sustancia activa en un punto - de la superficie del soporte se explica como un proceso de compensación de cargas entre ambos, provocando así una reducción de la carga electrostática superficial de la partícula sólida en dispersión.

Langdon y Wilson (130) afirman que la interacción especie activa-soporte es puramente electrostática y según la naturaleza de ambos, proponen los siguientes mecanismos:

- a.- Adsorción de partículas coloidales, cargadas positivamente, compuestos estequiométricamente insolubles. Las partículas así adsorbidas lo hacen de manera irreversible en las condiciones en que se lleva a cabo la adsorción.
- b.- Adsorción de partículas coloidales de óxidos hidroxilos conteniendo aniones en su estructura.
- c.- Adsorción del anión por partículas coloidales de óxidos hidroxilados cargados positivamente, previamente adsorbidos por cargas negativas superficiales.

El proceso supone un primer paso en el que las partículas se van cubriendo de polímeros formados en el seno de la disolución. El resto de la superficie, se puede ir cubriendo por ca

de otras cadenas ya fijadas anteriormente. La irreproducibilidad de las experiencias y por tanto de las propiedades superficiales es debido a que el recubrimiento de la partícula por el polímero no es homogéneo en todos los puntos de su superficie.

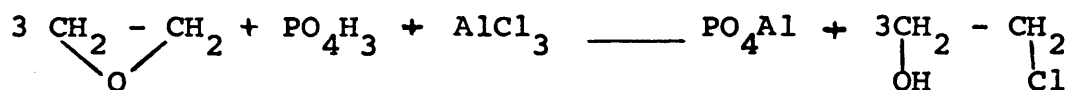
La afinidad del elemento activo por el soporte (131), la similitud estructural de ambos componentes (132), el tamaño más probable del agregado molecular adsorbido, la naturaleza del medio (133), la proporción relativa de componentes en la mezcla final, así como la presencia de iones extraños en la disolución influyen drásticamente en la naturaleza del producto final.

Los procedimientos de síntesis descritos anteriormente han sido los más utilizados en el campo de los catalizadores de craqueo. Los catalizadores convencionales,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ , de gran aplicación en el craqueo de fracciones petrolíferas se obtienen, en su mayoría, por procedimientos de coprecipitación o impregnación.

En el primer caso los óxidos se generan en el mismo seno de reacción, a partir de soluciones salinas de compuestos que contienen los átomos metálicos y no metálicos. En el caso de la impregnación, el soporte se sumerge en una solución de la sal metálica impregnante.

Especial interés presentan los geles de ortofosfato de aluminio tipo Kearby, por los excelentes resultados obtenidos al ser utilizados como catalizadores en diferentes reacciones orgánicas (123).

Los geles de ortofosfato de aluminio "claro transparente" se obtienen en presencia de epóxidos orgánicos según el esquema de reacción .



Estos geles así obtenidos mejoran sus propiedades texturales al ser sometidos a lavados con alcohol isopropílico y ser calcinados, posteriormente, a 650 °C durante 3 horas. Variando la naturaleza del medio de gelificación, se pueden controlar su textura y acidez superficial.

Como primera etapa de nuestro estudio, nos propusimos la síntesis de unos nuevos catalizadores compuestos por  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlPO}_4$  que, aplicados a la reacción de craqueo de hidrocarburos, mejorasen los resultados obtenidos con ortofosfatos de aluminio claro transparentes. Sobre estas bases hemos procurado optimizar, mediante el procedimiento de síntesis más adecuado, sus propiedades texturales y de acidez.

Para ello se han seguido los siguientes criterios.

- a.- Variación de las propiedades quimicotexturales, modificando la proporción relativa de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlPO}_4$  en el producto final.
- b.- Variación de las propiedades quimicotexturales con el procedimiento de síntesis de los sistemas.
- c.- Variación de las propiedades quimicotexturales por medio de tratamientos especiales.

## II. 2.- SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES COPRECIPITADOS.

Se denominan así a aquellos sistemas formados por  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlPO}_4$  en el que ambos componentes se generan en el mismo seno de reacción. Los productos de partida,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , se introducen en una misma disolución y a partir de ellos se precipitan  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlPO}_4$  con una disolución  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,1 M.

### Procedimiento general de obtención de la serie F.

Se disuelven 25,76 g. de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 40 ml. de agua y se añaden, a continuación, 2,66 ml. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% en peso. Sobre el

de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a 80% en peso. Manteniendo un control continuo del pH, se adiciona, gota a gota, una disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1M, en un intervalo de 3 horas, hasta alcanzar un valor máximo de pH=6, punto en que se da por finalizada la precipitación. El precipitado se deja reposar 60 horas. Una vez filtrado y seco, se divide en tres porciones, a las que se somete un tratamiento diferente:

CAT. FIA.- Se seca en estufa durante 48 horas a una temperatura de 100 - 100°C. Posteriormente se calcina a 650 100°C. durante 3 horas.

CAT. FlB.- Se lava con 3 porciones de alcohol isopropílico (2 ml./g. catalizador). Se seca al aire y se calcina a 650 100°C. durante 3 horas.

CAT. FlC.- Se macera con alcohol isopropílico (2 ml./g. catalizador), durante 15 días. Se seca al aire y se calcina a 650 100°C.

En toda esta serie la composición de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  en la mezcla final es de 50 : 50 en peso.

#### 1.- Obtención de la serie F2.

Se obtiene por el procedimiento general descrito anteriormente, modificando las cantidades de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  añadidas para obtener una composición de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  en la mezcla final de 87/13. Por el mismo procedimiento que en la serie anterior se obtienen, asimismo, los catalizadores F2A, F2B y F2C

#### 2.- Obtención de la serie F3.

Se añaden los reactivos según el esquema general descrito anteriormente para obtener en la mezcla final una composición de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlPO}_4$  de 50 : 50, en peso. En esta ocasión la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  se continua hasta que el pH alcanza un valor de 9. De forma análoga al procedimiento seguido para la síntesis de la serie

F1, se obtienen los catalizadores F3A, F3B y F3C.

En esta ocasión una cuarta porción se trata con agua a ebullición, durante una hora. El sólido se filtra y seca al aire y, posteriormente, se calcina a 650 100°C. durante 3 horas. El catalizador así obtenido es denominado, F3D.

### 3.- Obtención de las series F4, F5 y F6.

En todas estas series se procede de igual forma que en las anteriores, añadiendo, además, en todos los casos ácido tartárico en una cantidad equivalente al 30%, en peso, sobre los gramos de  $\text{AlPO}_4$  en la mezcla final. Las cantidades de reactivos empleadas, fueron las necesarias para obtener respectivamente las relaciones de 50 : 50, 75 : 25 y 25 : 75, en peso, de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  en la mezcla final.

### II.3.- SINTESIS DE LOS CATALIZADORES DEPOSITADOS. (microescala).

Bajo esta nomenclatura se agrupan aquellos sistemas obtenidos por deposición de  $\text{AlPO}_4$  sobre un gel de sílice previamente preparado (\*).

#### A.- SISTEMAS OBTENIDOS EN MEDIO AMONIACAL.

##### Procedimiento general de obtención de la serie F7.

En una suspensión de 17,3 g. de  $\text{SiO}_2$ , en 50 ml. de agua bidestilada y desionizada, se disuelven 1,7 ml. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% en peso,

---

(\*) Se ha utilizado gel de sílice de la casa Merck, Kieselghur 60, 80-325 mallas/cm.

agitación continua durante 1 hora. Transcurrido este tiempo se -  
añaden 17 g. de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Manteniéndose la agitación, se adicio  
na, gota a gota, una disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1M hasta que el PH al-  
canza un valor de 6, punto en que se dá por finalizada la precipi  
tación. El sólido se deja reposar durante 24 horas, pasadas las -  
cuales se filtra y lava con 3 fracciones de 300 ml. de agua desti  
lada y desionizada. El sólido se seca al aire y se seca al aire y  
se divide en diversas porciones a las que se somete a tratamiento  
diferente.

CAT. F71.- Se lava con alcohol isopropílico (2 ml./g. de cataliza  
dor). Se seca al aire y se calcina a  $650 \pm 10$  °C. duran  
te 3 horas.

CAT. F72.- El conjunto bruto de reacción se calcina a  $650 \pm 10$  °C.  
durante 3 horas.

CAT. F73.- Se macera en alcohol isopropílico (2 ml./g. catalizador).  
Se seca al aire y se calcina a  $650 \pm 10$  °C., durante 3  
horas.

CAT. F74.- Se lava con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 10% en peso (2 ml./g. catalizador).  
y, posteriormente, con alcohol isopropílico (2 ml./g. -  
catalizador). Se seca al aire y se calcina a  $650 \pm 10$  °C.  
durante 3 horas.

CAT. F75.- Se lava con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 10% en peso (2 ml./g. catalizador).  
Se seca al aire y calcina a  $650 \pm 10$  °C., durante 3 horas.

CAT. F76.- Se macera con alcohol isopropílico (2 ml./g. catalizador)  
durante 15 días, y seguidamente se lava con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 10%  
(2 ml./g.). Se seca y calcina a  $650 \pm 10$  °C., durante 3-  
horas.

#### 1.-Obtención de las series F8 y F9.

Se denominan así a los catalizadores sintetizados según el procedi-  
miento seguido para la serie F7, empleando las cantidades

fosfato de aluminio de 8 y 12,5% en peso, respectivamente. De la misma manera, en ambas series se realizan los tratamientos especiales a diferentes porciones. En esta ocasión una nueva porción se somete a una corriente de ClH gaseoso y húmedo durante 30 minutos. Se deja al aire durante 4 horas y se somete a calcinación a  $650 \pm 10$  °C. durante 3 horas. Los catalizadores así obtenidos se denominan F87 y F97, respectivamente.

## 2.- Obtención de la serie FX2.

Para comprobar la influencia de la proporción relativa de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlPO}_4$  de la mezcla final, sobre las propiedades texturales y de acidez de los sólidos obtenidos, se sintetizaran diversos sistemas de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , mediante el procedimiento seguido para el F72, variando las cantidades de productos de partida, según la proporción relativa final de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlPO}_4$  deseada. De acuerdo con contenido en peso de  $\text{AlPO}_4$  se denominan de la forma siguiente.

<u>CAT</u>	<u>% en peso <math>\text{AlPO}_4</math></u>
F 82	8
F 92	12
F 72	20
F102	25
F112	35
F122	50
F132	65
F142	90

## 3.- Obtención de la serie U.

Se denominan así a la serie formada por los sistemas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlPO}_4$  obtenidos por el procedimiento de deposición y conteniendo



serie, la proporción relativa de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  en la mezcla final es de 80 : 20.

#### Procedimiento general de obtención de la serie U.

En una suspensión de 6,4 g. de sílice en 30 ml. de agua bidestilada y desionizada se disuelven 3,16 g. de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,8 ml. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y 0,0039 g. de urea.

La mezcla se mantiene con agitación durante una hora. El conjunto se sumerge en un baño de hielo-agua y sobre la mezcla se adiciona, gota a gota, una disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1 M, hasta alcanzar un pH de 7. El precipitado obtenido se filtra y seca al aire. El bruto de reacción se divide en dos porciones, y cada una de ellas se somete a tratamiento diferente.

CAT 5U1.- Se lava con alcohol isopropílico (2 ml./g. catalizador).  
Se seca al aire y se calcina a  $650 \pm 10$  °C.

CAT 5U2.- El bruto de reacción se calcina a  $650 \pm 10$  °C.

Para la nomenclatura de esta serie se eligen dos números: el que precede a la U indica el % en peso sobre el contenido de ortofosfato de aluminio en la mezcla final; el situado detrás de la U - indica el tratamiento posterior a que se somete el crudo de reacción.

#### a.- Obtención de la serie 10U y 25 U.

Variando las cantidades de urea en el medio de reacción, y por el mismo procedimiento general síntesis de la serie U se obtienen los catalizadores 10U1, 10U2 y 25U1 y 25U2, correspondientes a las series 10U y 25U respectivamente.

## B.- SISTEMAS OBTENIDOS EN MEDIOS OXIRANICOS.

Se denominan así a los sistemas constituidos por ortofosfato de aluminio y sílice obtenidos por gelificación del ortofosfato de aluminio en presencia de un gel en suspensión por adición de oxiranos, óxidos de propileno (serie P) y de etileno (serie E)

### Procedimiento general de obtención de la serie P.

En una suspensión de 5,8 g. de  $\text{SiO}_2$  en 10 ml. de agua bidestilada y desionizada se disuelven 3,0 g. de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 0,80 ml. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85%, en peso, manteniéndose la mezcla en agitación durante 1 hora.

El conjunto se sumerge en un baño de hielo-agua y se adicionan 18 ml. de óxido de propileno, en pequeñas porciones de 1 ml., agitando vigorosamente la mezcla de reacción mientras dura la adición. El gel así obtenido se divide en dos porciones a las que se somete a tratamiento diferente.

CTA. P2.- Se seca al aire durante 24 horas y se calcina a  $650 \pm 10$  °C.

CAT. PM2.- Se macera con alcohol isopropílico (2 ml./g. catalizador) durante 15 días. Se seca al aire y se calcina a  $650 \pm 10$  °C.

### Procedimiento general de obtención de la serie E.

En una suspensión de 6 g. de gel de sílice en 13,5 ml. de agua bidestilada y desionizada disuelven 2,97 g. de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y - 0,8 ml. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% en peso, manteniéndose la mezcla en agitación durante una hora. El conjunto se sumerge en un baño de

nes de 2 ml. cada una, agitando vigorosamente la mezcla de reacción mientras dura la adición. El gel así obtenido se seca al aire durante 48 horas y se divide en dos porciones que fueron tratadas de forma diferente.

CAT. E .- Se calcina a  $650 \pm 10$  °C., durante 3 horas.

CAT. EL.- Se lava con alcohol isopropílico (2 ml./g. catalizador). Una vez seco se calcina a  $650 \pm 10$  °C., durante 3 horas.

### 1.- Obtención de la serie PN.

Se denomina así a los compuestos de sílice y ortofosfato de aluminio obtenidos por el método general de coprecipitación utilizando como agente precipitante una disolución amoniaca que contiene una cantidad fija de óxido de propileno.

#### Procedimiento general de obtención de la serie PN.

En una suspensión de 4,8 g. de gel de sílice en 30 ml. de agua bidestilada y desionizada se disuelven 2,49 de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y 0,9 ml. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  del 85% en peso, manteniéndose la mezcla en agitación durante 1 hora, transcurrida la cual se adicionan, de una vez, 15 ml. de óxido de propileno.

El conjunto se sumerge en un baño de hielo-agua seguidamente y manteniendo agitación vigorosa, se adiciona una disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1M hasta que el pH alcanza un valor de 6. El precipitado así obtenido se deja reposar durante 24 horas y se filtra a vacío. Se seca al aire y se calcina a  $650 \pm 10$  °C. durante 3 horas. El catalizador así obtenido es denominado PN2.

## II.- PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$



## I.- INTRODUCCION

Para poder definir a un catalizador, desde un punto de vista textural, se precisa de una serie de características fundamentales íntimamente relacionadas. Entre ellas sobresalen su área superficial, tamaño de partículas, estructura porosa, estructura y topografía superficial y composición de la misma.

El estudio de todas estas variables, en su conjunto, constituye una parte importantísima del catalizador y conforma un fenómeno no elucidado aún en su totalidad, que denominamos "fenómeno catalítico". El estudio de superficies, aplicado a sólidos, en general, y a adsorbentes y catalizadores de contacto, en particular, ha sido promocionado en los últimos veinte años por una serie de técnicas físicas. No vamos a desarrollar exhaustivamente estas técnicas pero si a comentar alguna de las más importantes:

1.- Determinación de superficies específicas. - Existen muchos procedimientos para la determinación de esta importantísima característica de adsorbentes y catalizadores de contacto. Entre ellos merecen destacar:

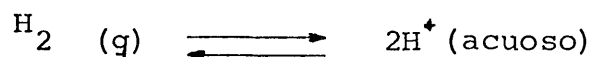
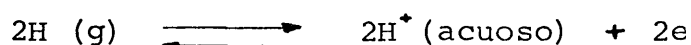
a.- Técnicas de adsorción de gases - que serán comentadas más adelante - y que permiten la determinación del área superficial total de un compuesto o sistema. La técnica admite las variantes volumétrica y gravimétrica.

En el caso de catalizadores soportados, especialmente metales, la superficie del compuesto soportado puede realizarse por quimisorción de gases:  $H_2$ ,  $O_2$  y  $CO_2$ , especialmente.

b.- Adsorción de soluciones. - En una solución existen el soluto y el disolvente. La estimación, del área superficial y la técnica de adsorción de una solución requiere que el soluto sea adsorbido de una forma preferente y, como en el caso anterior

las especies adsorbidas. A partir de la solución se puede estudiar tanto la adsorción física como la quimisorción.

- c.- Procedimientos calorimétricos.- Pueden utilizarse los calores de humidificación para estimar el área superficial de compuestos sólidos. El procedimiento requiere aparatos sofisticados y presenta el inconveniente de que los resultados dependen sobremanera del estado inicial de la superficie, especialmente del agua adsorbida.
- d.- Procedimientos electroquímicos.- Se utilizan especialmente, para conocer el área superficial de catalizadores metálicos. El método más utilizado se basa en la estimación electroquímica de la cantidad de carga correspondiente a la formación o eliminación de una monocapa de átomos de hidrógeno quimisorbidos  $H(q)$ , según la siguiente ecuación.



Aunque el oxígeno también puede ser utilizado como gas a quimisorber, el escaso conocimiento de sus procesos electroquímicos hace que sea el hidrógeno el gas más utilizado.

- e.- Métodos radioquímicos.- Se suele utilizar  $^{85}Kr$  determinándose la actividad de la fase gaseosa como medida de la presión de Kriptón o bien la actividad de la cantidad de dicho gas adsorbido sobre el sólido. Asimismo se puede utilizar  $^{133}Xe$ . En el caso de catalizadores metálicos (Pt, Rh, Ni, Cr, Pd, etc.) se suele emplear  $^{14}CO$ .

- f.- Procedimiento permeamétrico.- Se verá más adelante.
- g.- Método absoluto de Harkins y Jura.- Estos autores han desarrollado lo que puede ser considerado un método absoluto de

El proceso requiere medidas de alta precisión calorimétrica.

Cuando un cristalito sin resquebrajaduras ni grietas, es suspendido en el vapor saturado de un líquido, comienza a recubrirse con un film adsorbido que engrosará hasta que su energía superficial sea igual a la existente a la masa del líquido, o si ahora consideramos un sistema compuesto por un cristal y un líquido en equilibrio con su vapor saturado y situados en un calorímetro sensible, cuando el cristal recubierto con el film es sumergido en el líquido, únicamente cambia la energía que lleva aparejada la desaparición del film adsorbido. Si el líquido fuera agua, con una energía superficial de  $118,5 \text{ erg./cm}^2$ , la energía liberada en el calorímetro, expresada en ergios dividida por 118,5 daría el área del film de agua adsorbida. para obtener el área de la partícula sin film, debe hacerse una corrección muy pequeña para el espesor del film adsorbido.

Esto es, en esencia, el procedimiento de Harkins y Jura.

h.- Otros procedimientos de determinación de superficies.- Existen otros procedimientos de menor importancia: de conductividad calorífica, cristalización, etc. etc. a los que no haremos referencia directa.

2.- Estudio del tamaño de partículas.- Existen muchos procedimientos descritos para conocer el tamaño de partículas de sólidos, en general, y catalizadores de contacto en particular. La diversidad de procedimientos haría interminable su explicación, por muy somera que ésta fuese.

Solo serán enumerados, insistiendo en aquellos que nos parecen más interesantes:

a.- Sedimentación y Ultracentrifugación.- Es de los más utilizados por requerir equipos muy sencillos y poderse determi



bución de tamaños.

- b.- Procedimientos basados en trayectorias de partículas.
- c.- Impactos de cascada.
- d.- Precipitación electrostática.
- e.- Técnicas basadas en transmisión y difracción de radiaciones.
- f.- Medidas directas por microscopía, en sus diferentes tipos.

Con los microscopios convencionales la textura observable del sólido era a macroescala, si se tiene en cuenta el número de aumentos que se obtienen con estos instrumentos.

Las microscopías electrónicas, en sus dos variantes, de transmisión y barrido (scanning) constituye uno de los procedimientos más poderosos y adecuados para el estudio de topografía de superficies.

Un moderno microscopio electrónico ofrece una resolución de 0,3 n.m. La microscopía de scanning, en sus versiones comerciales, presenta una resolución de unos 15 n.m.

De una u otra forma la utilización de la microscopía electrónica para la estimación cuantitativa de tamaño de partículas, presenta el problema fundamental de la seguridad de si la muestra de catalizador utilizada en la observación es representativa del conjunto. Ello exige la evaluación de muchas muestras perfectamente homogeneizadas; la seguridad de los resultados es tanto mejor cuanto mayor es el número de muestras analizadas, elegidas de forma estadística.

Por otra parte si los poros y fracturas del sólido presentan una distribución irregular, el investigador se encuentra con el problema de seleccionar una medida representativa de su tamaño. El sistema analizador Zeiss-Endter de tamaño de partículas, permite en la actualidad, resolver éste problema, comparando directamente la proyección del área de la partícula, con el área de un círculo de referencia.

nización por campo eléctrico que, en un principio, fué orientada únicamente al estudio de problemas metalúrgicos, comienza a aplicarse al campo de la catálisis de contacto, y asociada a las espectroscopias ESCA y AUGER, permite la resolución de problemas acerca de la superficie de sólidos, que - hasta ahora, parecían irresolubles por otras técnicas.

g.- Técnicas de rayos X.

Klug y Alexander (138, 136) han realizado una magnífica revisión sobre la utilización de las técnicas de rayos X aplicadas al estudio del tamaño de partículas a adsorbentes y catalizadores. Las técnicas de "X-ray Diffraction Line Broadening" ("Difracción de línea de ensanchamiento"), "Small Angle X-ray Scattering" (Difracción de rayos X a pequeño ángulo) y "X-ray Adsorption Edge Spectroscopy" más conocido con las siglas de espectroscopía "AES" ("Espectroscopia de absorción de rayos X") son cada vez más utilizadas, especialmente en sistemas catalíticos y metales soportados, aunque en éste último caso solo dan información de la dispersión del metal, no del tamaño de partículas.

h.- Medidas por técnicas permeamétricas y de sorción.

El empleo de las técnicas permeamétricas para la obtención de datos acerca de tamaño de partícula y la textura de un sólido se basa en hacer pasar un gas por una columna rellena del sólido en estudio; de la relación de flujos, a la entrada y salida de la columna, se obtienen resultados de la textura del sólido (135).

Por técnicas de sorción se puede conseguir información acerca de la estructura porosa del sólido sometiendo a éste al reflujo de un líquido. La relación de caudales a la entrada y salida de la columna suministra información acerca de la es-

estructura porosa del sólido.

i.- Otras técnicas.- Existen otros procedimientos no tan generales o menos utilizados que los anteriores, entre ellos citaremos la adhesión, análisis sónico, etc. De éste último procedimiento hablaremos someramente al tratar de la espectroscopia fotoacústica.

3.- Estructura porosa .- Muchos de los procedimientos descritos: rayos X, microscopía electrónica, etc. sirven para determinar la estructura de sólidos porosos. Sin embargo, de todas las técnicas utilizadas destacan los procedimientos basados en la adsorción física de gases y en la porosimetría de mercurio, que veremos a continuación.

Por ser la técnica más utilizada en nuestra Memoria, detallaremos la técnica de medida de adsorción de gases.

a.- Medidas por porosimetría de mercurio.

El fundamento de éste método se basa en hacer penetrar mercurio en el sistema poroso del sólido, mediante presión. - El conocimiento del volumen de mercurio que penetra en los poros a una presión determinada suministra información acerca del tamaño y distribución de poros de la muestra. La presión necesaria para que el mercurio penetre en los poros de radio  $r$  viene dada por la expresión.

$$P = \frac{- 2 \pi \sigma \cos. \alpha}{r}$$

donde  $\sigma$  es la tensión superficial del mercurio y  $\alpha$  es el ángulo de contacto sólido-líquido.

El método presenta grandes limitaciones pues se precisa de una instalación de alta presión para poder acceder a poros de radios pequeños. (a 2.000 Kg./cm<sup>2</sup>., se accede a poros de radio superior a 37,5 Å). Dispositivos complejos y per

leccionados, permiten registrar simultáneamente la presión ejercitada y el volumen de mercurio que ha penetrado.

La mayor dificultad, y como tal, la mayor fuente de error, estriba en el conocimiento del espacio muerto entre partículas que el mercurio no cubre, especialmente a presiones relativamente bajas. (137).

b.- Medidas por adsorción de gases.

Estas técnicas, desarrolladas en la primera década del presente siglo se basan en la propiedad que presentan los sólidos de adsorber sobre su superficie, gases y vapores de acuerdo con la presión.

Las fuerzas desarrolladas en el proceso de adsorción son - de diferente naturaleza y magnitud, según la temperatura y características del adsorbato y del adsorbente, distinguiéndose entre adsorción física y adsorción química, según sean las fuerzas de enlace del orden de las de Van der Waals o de un verdadero enlace químico, respectivamente.

Langmuir en 1918 desarrolla una teoría acerca del fenómeno de adsorción a una cierta temperatura, estableciendo que sobre cada centro activo se adsorbe una molécula y que el proceso que se desarrolla es independiente de lo que sucede en el resto de la superficie (138). Langmuir propone un equilibrio dinámico entre las moléculas de adsorbato en la superficie y las que están en fase gaseosa a una presión  $P$ , de manera que la fracción de superficie cubierta es proporcional a la presión del gas. Las estimaciones y aplicación del modelo de Langmuir se detallan en el capítulo III de esta Memoria.

Quizá más aceptación y desarrollo han tenido los modelos de adsorción basados en consideraciones de origen físico, que, a bajas temperaturas, las energías desarrolladas en el fenómeno de adsorción son del orden de los calores de cambio de estado.

Las consideraciones realizadas por Langmuir en su teoría sobre la adsorción de partículas sobre una superficie, eran insuficientes para la comprensión de la adsorción en multicapa. En la segunda década del presente siglo Brunnauer - Emmett y Teller desarrollan una teoría que, aparte de su significación teórica, arroja mucha luz al problema de la estimación de superficies y calores de adsorción.

La teoría B.E.T., sobre unas premisas similares a las establecidas por Langmuir, explica la formación no sólo de la monocapa, sino de las sucesivas capas que se irán formando mientras dura la adsorción.

El tratamiento dado para la formación de la primera capa adsorbida se puede hacer extensivo a todas las demás capas que sucesivamente se van formando. Cada especie adsorbida en la primera capa sirve como centro de adsorción para la segunda capa, y las especies ya adsorbidas de esta segunda capa servirán como centros de adsorción de una tercera, y así sucesivamente.

Es conveniente hacer notar que se considera la superficie homogénea y despreciables las interacciones "laterales" entre partículas próximas de una misma capa.

Para la formación de la primera monocapa sobre la superficie - del sólido, los autores establecen que, en el equilibrio, la - velocidad de condensación (adsorción) sobre la superficie es igual a la velocidad de evaporación (desorción). Este tratamiento se hace extensivo a la formación de las sucesivas capas, de forma que no se empieza a formar una capa hasta que no se haya completado la anterior. Este punto es crucial para el desarrollo de la teoría, pero se admite la simplificación de que a - partir de la segunda capa los calores de adsorción (condensación) y desorción (evaporación) son iguales.

El calor de adsorción en la primera capa se considera diferen-

da capa y en capas sucesivas, el sistema se comporta como si de un equilibrio líquido-gas se tratara.

Sobre estas bases, los autores, por un proceso complejo de cálculo, íntegramente desarrollados en su primera publicación (139) proponen la siguiente ecuación que establece la relación entre el volumen de gas adsorbido,  $v$ , y la presión,  $P$ , a la que se ha realizado la adsorción.

$$P/V(P_o - P) = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o}, \quad 3 - 2$$

Que puede transformarse en la ecuación de Langmuir cuando  $P/P_o$  es muy pequeño y  $C$  grande.

En la expresión:  $V$ , es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ .

$P_o$ , es la presión exterior.

$V_m$ , es el volumen de gas adsorbido en monocapa.

$C$ , es una constante adimensional que relaciona los calores de adsorción y licuefacción y que se evalúa como

$$C = e^{\left(\frac{H_A - H_L}{RT}\right)}$$

donde  $H_A$  = calor de adsorción

$H_L$  = calor de licuefacción del gas.

Si suponemos un número infinito de monocapas ( $n$  presenta valor - infinito) la ecuación propuesta anteriormente se transforma en

$$V = \frac{V_m Cx \left[ 1 - (n + 1)x^n + nx^{n+1} \right]}{(1 - x) \left[ 1 + (C - 1)x - Cx^{n+1} \right]} \quad 3 - 3$$

donde  $x = P/P_o$  y  $V$  representa el volumen de gas adsorbido a una presión  $P$ .

blemas planteados sobre superficies de sólidos, muchos investigadores (140) (141) han encontrado deficiencias en la respuesta del modelo B.E.T. debido, según ellos, a las inadecuadas bases sobre las que se asienta el modelo. Unos consideran errónea la suposición de considerar despreciables las interacciones de las moléculas con otras próximas a ellas (142). Otros autores, por otra parte, discrepan al considerar los calores de adsorción y licuefacción iguales a partir de la segunda capa adsorbida (143). Sin embargo Hill Halsey (144) y Steele (145) no dudan en asignar éste comportamiento del gas adsorbido como si se tratara de un líquido a partir de la tercera capa.

Hutting sobre las mismas bases establecidas por la ecuación B.E.T. para la adsorción en multicapas establece que la desorción puede producirse, sin embargo, de una manera arbitraria, de forma que - pueden desorberse moléculas adsorbidas en una capa  $i$ , permaneciendo aún moléculas adsorbidas en la capa  $(i + 1)$ . Por esta razón propone la siguiente expresión para las condiciones de equilibrio.

$$\frac{V}{V_m} = (1 + x) \left( \frac{C x}{1 + Cx} \right) \quad \text{donde } x = P/P_o \quad 3 - 4$$

Sin embargo, existen muchas objeciones a la ecuación propuesta - por Hutting por parte de algunos autores (146) en base a que, según ellos, la teoría forma en entredicho el principio de resersibilidad microscópica.

Harkins y Jura (147) establecen que el equilibrio entre un sólido y un gas adsorbido es análogo al que se establece entre un sólido insoluble y un líquido y proponen que, en una superficie bidimensional, una película de líquido adsorbida se comporta frente al gas como una superficie, viniendo dada la presión superficial de ésta película por la expresión.

$$\pi = b - a \xi \quad 3 - 5$$

donde  $a$  y  $b$  son dos constantes y  $\xi$  el área media ocupada por una molécula adsorbida.

La ecuación de Gibbs aplicada al fenómeno de adsorción en la superficie del líquido puede escribirse como.

$$\left(\frac{\delta \pi}{\delta \text{Ln} p}\right)_T = RTc \quad 3 - 6$$

donde "c" es la concentración en moles por unidad de área.

La integración de esta ecuación conduce finalmente a la expresión.

$$\text{Ln} P = \frac{-a (\bar{V} S_g)^2}{2R T n V^2} + \text{Const.} \quad 3 - 7$$

donde v es el volumen adsorbido a una presión P;  $\bar{V}$  es el volumen molal de gas y Sg la superficie específica del sólido. De la representación de LnP frente  $1/V^2$  se obtiene información de la superficie específica Sg.

A pesar de las objeciones de las que ha sido objeto, el modelo de B.E.T. sigue en plena vigencia y su aplicación está muy extendida en la determinación de superficies específicas de sólidos.

4.- En lo que se refiere a las técnicas para la determinación de estructuras de superficie y topografía de las mismas, nos limitaremos a enunciar a las principales, comentando algunas de las más recientes.

Aparte de las microscopías ya comentadas, las más utilizadas en la actualidad son:

a.- Difracción electrónica de baja energía (o técnica LEED).

En esta técnica un haz de electrones de baja energía (en el intervalo, generalmente, de 20 - 500 eV), choca con la superficie del sólido, siendo recogidos e interpretados, en términos de la topografía del sólido, los haces de electrones difractados.



b.- Difracción electrónica de alta energía con ángulo de incidencia programado.- Suelen utilizarse electrones de energía comprendida entre los diez y cincuenta Kiloelectronvoltios.

c.- Espectroscopia fotoacústica. (técnica PAS).- Quizás la técnicas de más futuro en las investigaciones sobre sólidos. Aunque conocida por Graham Beell en 1.880, no ha empezado a utilizarse como técnica reproducible hasta 1.965.

En la espectroscopia fotoacústica (148), una muestra de sólido se coloca en una célula especial cerrada que contiene aire (u otro gas especial) y un micrófono muy sensible. Se ilumina el sólido con luz monocromática, parte de la cual -incide sobre una referencia. La luz incidente sobre el sólido se convierte total o parcialmente en calor mediante procesos de excitación no radiantes. El flujo periódico de calor irradiado por el cuerpo sólido, transmitido al gas que lo rodea, crea en la célula fluctuaciones de presión que -son detectadas por el micrófono. La técnica encuentra, en el campo de la adsorción y catálisis, importantísimas aplicaciones.

d.- Otras técnicas.- Para el estudio de sólidos, en general, se aplican actualmente otras técnicas físicas: espectroscopia IR, Raman, Resonancia Magnética Nuclear, etc.

El modelo propuesto por B.E.T. para adsorción de gases por sólidos porosos, está especialmente recomendada cuando la porosidad de éstos no es excesivamente elevada; pero en el caso de sólidos altamente porosos la superficie específica así determinada posee un error de un 30 - 40%, ya que la ecuación de B.E.T. pierde identidad para un número elevado de multicapas ( $n = \infty$ )

Al problema planteado en las zeolitas, sólidos altamente porosos, acerca del conocimiento de su estructura porosa se han aplicado las técnicas espectroscópicas y de R.M.N.

La adsorción de sustancias polares sobre sólidos porosos se realiza por formación de puentes de hidrógeno con los aluminosilicatos de su estructura modificando determinadas bandas del espectro del adsorbato puro.

A medida que aumenta la superficie cubierta, cambia la interacción entre las moléculas adsorbidas, de manera que al finalizar la monocapa, los espectros de las sustancias adsorbidas se modifican, como si del adsorbato puro se tratara.

Estas técnicas desarrolladas por Kiselev primeramente (149) e impulsadas por Milenko (150) cubren satisfactoriamente las lagunas que el modelo B.E.T. presenta al ser aplicado al estudio de superficies de sólidos altamente porosos.

Por otra parte, las técnicas indicadas se utilizan para el conocimiento de la topografía de superficies.

5.- Finalmente existen, actualmente, técnicas que informan sobre la topografía y composición de la superficie de sólidos. La mayoría de éstas técnicas son derivadas de las microscopía electrónica e iónica.

Unicamente enunciaremos algunas, las más utilizadas y que mayor porvenir presentan para el estudio de sólidos: Espectroscopia fotoelectrónica (ESCA), espectroscopia electrónica de Auger (AES), microanálisis iónico, difracción iónica, análisis espectroquímico con haz iónico y espectroscopia por efecto de Mössbauer. Finalmente, las técnicas de adsorción física y química también contribuyen a resolver el problema de la composición de sólidos.



La determinación de las características texturales de los catalizadores objeto de estudio en esta Memoria, se ha realizado por adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido en un aparato de adsorción tipo B.E.T. que presentamos esquemáticamente en la fig 1.

El aparato está construido en vidrio pirex de 8 mm. de diametro interno, excepto las zonas capilares donde éste es de 2 mm.

El vacío dentro del aparato, se realiza mediante un sistema adecuado, en conexión con una bomba rotatoria de aceite. El nitrógeno utilizado en todas las experiencias ha sido de alta pureza y carente totalmente de agua.

Los balones I y II permiten almacenar gases de diferente naturaleza, y mediante el manejo adecuado de las llaves correspondientes se puede conducir el gas que contienen hasta la bureta de carga.

La bureta donde se almacena el gas a adsorber permite conocer el volumen de gas medido en cada instante a la presión que existe en el exterior.

De la bureta de carga se puede conducir el gas hasta el portamuestras y viceversa mediante la bomba Toppler aspirante - impelente, con el adecuado manejo de la llave B de doble paso.

El manómetro formado por el cierre del paso de las llaves K y D permite conocer la presión a la que se ha adsorbido el volumen de gas introducido en la línea.

Las lecturas de presión se realizan con una precisión de 0,05 mmHg, mediante una escala y su correspondiente nonius provisto de un sistema óptico de corrección de paralaje.

El aparato así diseñado permite la construcción de las isotermas de adsorción-desorción de cualquier gas, precisamente almacenado

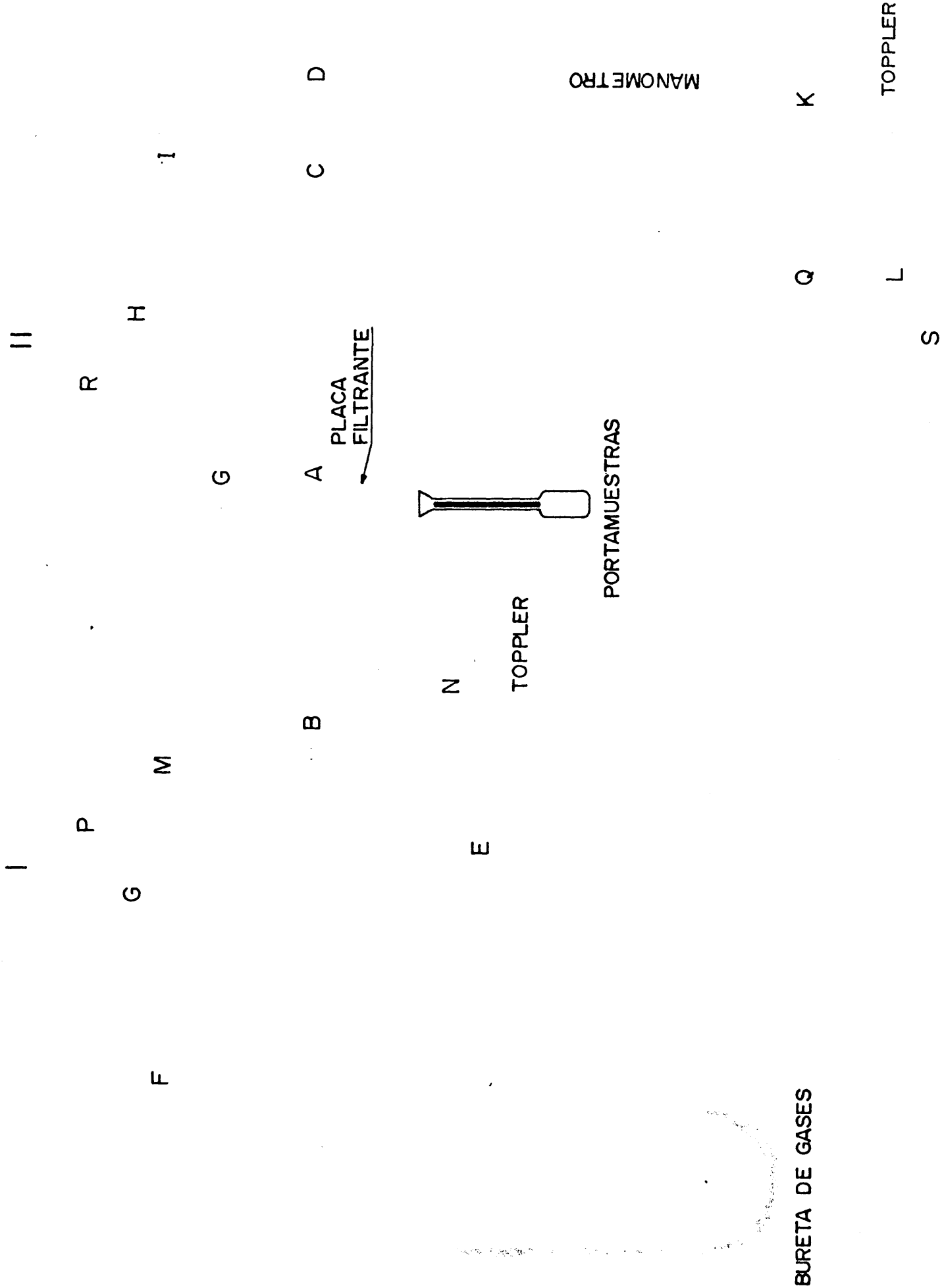


Fig. 1 .- Esquema del aparato utilizado en la realización de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

P = P<sub>exterior</sub>. Las medidas de V, adsorbido para cada presión P en el entorno de  $0,05 < P/P_0 < 0,35$  se utiliza para la determinación de la superficie específica. El resto de los datos obtenidos hasta presiones relativas unidad, se utilizará para la construcción de la isoterma de adsorción-desorción.

El calibrado y manejo del aparato, ya han sido descritos con todo detalle en Tesis precedentes (80).

#### SUPERFICIE ESPECIFICA DE COMPUESTOS SOLIDOS.

La determinación de la superficie específica de compuestos sólidos según el modelo B.E.T. se realiza a partir de la ecuación propuesta por ellos y que en forma lineal puede expresarse:

$$\frac{P}{V (P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} P/P_0 \quad 3 - 8$$

que relaciona el volumen de gas adsorbido, V, a una presión P, con el volumen adsorbido en monocapa, V<sub>m</sub>. y el balance térmico de adsorción englobado en la constante C.

A partir de esta ecuación se puede calcular el volumen adsorbido en monocapa, V<sub>m</sub>, como el recíproco de la suma de la pendiente y la ordenada en el origen. Una vez conocido éste valor resulta fácil determinar la superficie específica (S. esp.). En principio, ésta habría de calcularse multiplicando el área de la proyección plana de la molécula de gas adsorbido por el número de éstas que integran la monocapa.

B.E.T. Suponen que la densidad de una multicapa adsorbida es igual a la densidad del líquido a ésta misma temperatura. Si se supone la estructura del líquido correspondiente como un empaquetamiento de esferas de diámetro "d", la superficie que ofrece una molécula a la capa inmediatamente inferior es.

$$S = 1/2 d^2 \sqrt{3A}^2 \quad 3 - 9$$

y su volumen por

$$V = 1/2 d^3 \sqrt{2} = \frac{M \cdot V_{sp}}{6,022 \cdot 10^{23}} 10^{24} \cdot A^3 \quad 3 - 10$$

de 3 - 9 y 3 - 10 se puede decir que

$$S = 1/2 \sqrt{3} \sqrt[3]{2V^2} = 1,53 \sqrt{M^2 V_{sp}^2} A^2 \quad 3 - 11$$

donde, M es el peso molecular del adsorbato, y V<sub>sp</sub> el Volumen específico del adsorbato líquido expresado en ml/g. De la ecuación 3 - 11 se deduce que el valor de la superficie que el gas presenta a la capa inferior - en nuestro caso nitrógeno - es de 16,27 A<sup>2</sup>.

Utilizando éste valor, la superficie específica de un sólido - viene dada por la expresión:

$$S = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 16,27 \cdot 10^{-20}}{\text{masa substancia (g)}} \cdot \frac{V_m}{22414} \text{ m}^2/\text{g}.$$

expresión que queda reducida a

$$S = \frac{4,38 \cdot V_m}{\text{masa Subst. (g)}} \text{ m}^2/\text{g}. \quad 3 - 12$$

La determinación de superficies específicas de ortofosfatos de aluminio tipo Kearby ya ha sido descrita, asimismo en Tesis - Doctorales realizadas por miembros de nuestro Equipo de Investigación (80).

#### 1.- SUPERFICIE ESPECIFICA DE LOS SISTEMAS DE SiO<sub>2</sub>/AlPO<sub>4</sub> OBTENIDOS POR COPRECIPITACION.

Se han determinado las S. específicas de los sistemas sintetizados por coprecipitación de SiO<sub>2</sub> y AlPO<sub>4</sub> a partir de una solución conteniendo SiO<sub>3</sub>Na y AlPO<sub>4</sub>.

En la tabla I se exponen los resultados obtenidos con los sistemas de la serie F, que contiene 25% de ortofosfato de aluminio.

Variación de la superficie específica de los sistemas de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  obtenidos por coprecipitación, con el tratamiento químico.

SISTEMA	% $\text{AlPO}_4$	S. esp. ( $\text{m}^2/\text{g}.$ )
FAC	25	230
FBC	25	210
FCC	25	177
Silice	0	190

Puede observarse que el tratamiento con alcohol isopropílico en sus dos modalidades, maceramiento y lavado, que da lugar a los sistemas FCC y FBC respectivamente, hace disminuir la superficie específica de dichos sistemas respecto al sistema FAC que fué únicamente sometido a calcinación. El efecto de disminución de la superficie específica se incrementa con el tiempo de tratamiento por parte del alcohol.

Como ya se ha visto en la parte teórica de esta Memoria, los catalizadores de craqueo comúnmente empleados, poseen una muy alta superficie específica y unas características ácidas adecuadas.

La ausencia de alguna de estas propiedades en el sólido, puede ser suficiente para dudar de su utilidad como catalizador de craqueo.

Los sistemas sintetizados por el procedimiento de coprecipitación - series F1, F2, F3, F4, F5 y F6 - poseen una acidez nula o casi despreciable - ver apartado III de esta Memoria - lo que hace presumible que su utilización como catalizadores de craqueo de fracciones petrolíferas no sea muy aconsejable.

Además el componente mayoritario del sistema - sílice al 75% de precipitado aisladamente en las mismas condiciones, posee



una superficie específica de  $190 \text{ m}^2/\text{g}$ . ; valor no muy alto si se compara con el del ortofosfato de aluminio - componente en un 25% en el sistema - precipitado aisladamente en las mismas condiciones (S. esp.  $145 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Por esta razón encaminamos nuestras investigaciones hacia la obtención de sólidos porosos de elevada superficie, depositando el ortofosfato de aluminio - substancia activa - sobre un gel de sílice, ya preparado, de elevada superficie específica. De ésta manera se ha obtenido los catalizadores que denominados "depositados", cuyas características texturales se describen seguidamente.

### III-2.- SUPERFICIE ESPECIFICA DE LOS SISTEMAS DE $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ DEPOSITADOS (Obtención a microescala).

Se han determinado las superficies específicas de todos los catalizadores sintetizados por éste procedimiento, analizando la variación de la superficie específica con la cantidad de ortofosfato de aluminio presente en el sistema y con los tratamientos químicos, descritos en el capítulo II.

#### a.- Variación de la Superficie específica de los sistemas $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , con la cantidad de ortofosfato de aluminio presente.

Se han determinado los valores de S. esp. de los sistemas que contienen diferentes proporciones de ortofosfato de aluminio, encontrándose la curva de variación de la S. esp. que se muestra en la figura 2.

Puede apreciarse que el valor de la Superficie específica máxima lo presenta el sistema que contiene un 20% de ortofosfato de aluminio, denominado F72. A partir - de éste valor la S. esp. de los sistemas decrece con el incremento de la cantidad de ortofostato de aluminio - presente en el sistema.

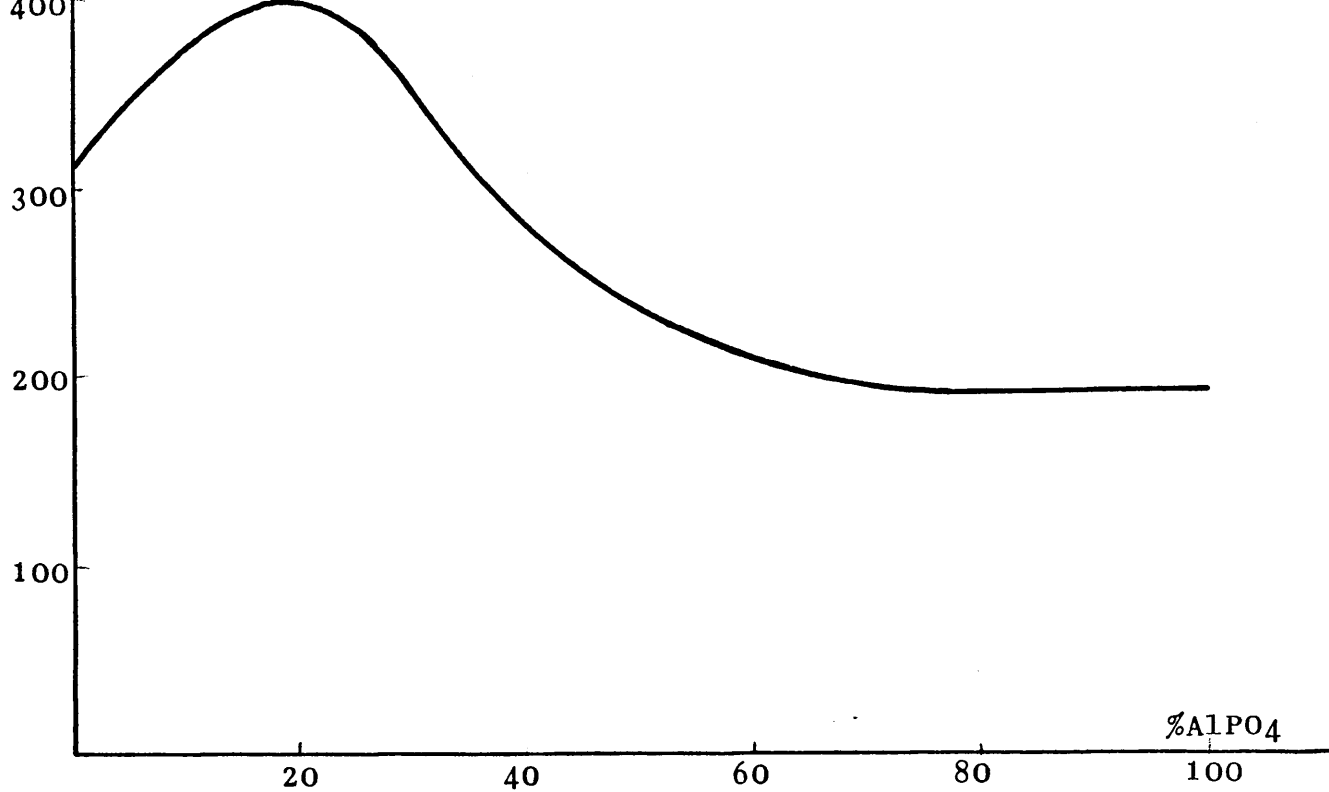


Fig 2 .- Variación de la superficie específica de los sistemas con la composición en ortofosfato de aluminio

b.- Variación de la superficie específica de los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , con el tratamiento químico.

Asimismo se ha determinado los valores de S. esp. de los sistemas obtenidos por diversos tratamientos químicos de los catalizadores F7, F8 y F9 que poseen una superficie específica óptima en todo el intervalo de concentraciones de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlPO}_4$ . Los tratamientos a que se ha sometido, a estos catalizadores han sido descritos en el capítulo I apareciendo los resultados obtenidos en la tabla II.

En dicha tabla se observa que el tratamiento con ácido ortofosfórico (2 ml./g. cat.), series 4 y 5, da lugar a resultados dispares, comparados con otros términos de la serie. Así, por ejemplo, el catalizador F74 presenta una superficie específica de  $313 \text{ m}^2/\text{g.}$  mientras que la del F84 es de  $414 \text{ m}^2/\text{g.}$  Esto puede ser atribuido

TABLA II

Valores de S. esp. (en  $\text{m}^2/\text{g}.$ ) de los catalizadores de la serie F sometidos a diferentes tratamientos.

CATALIZADOR	% $\text{AlPO}_4$	S. esp. ( $\text{m}^2/\text{g}.$ )
F71	20	341
F72	20	399
F73	20	300
F74	20	313
F75	20	380
F76	20	380
F81	8	340
F82	8	320
F84	8	305
F86	8	300
F87	8	383
F91	12	355
F92	12	353
F93	12	320
F94	12	414
F95	12	350
F96	12	350
F97	12	317

al proceso de disolución del ortofosfato de aluminio de los sistemas. En efecto, al lavar a los sistemas con ácido ortofosfórico al 10% en peso, se observa una ligera disolución del ortofosfato con la consiguiente variación en las propiedades texturales del resto.

El tratamiento con alcohol isopropílico - series 1 y 3 - en sus dos modalidades, maceramiento y lavado, provoca una dismi

nución de la superficie específica de los sistemas siendo menor éste efecto a medida que decrece la proporción de ortofosfato - de aluminio.

El tratamiento con corriente de HCl húmedo - serie 6 - produce efectos parecidos al tratamiento con ácido orotofosfórico diluido.

Por otra parte, al observar los valores de dicha tabla puede - apreciarse que el sistema F72 - 20%  $\text{AlPO}_4$  calcinado - es el que presenta una superficie específica más elevada con una estequiometría definida en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlPO}_4$ .

A la vista de los resultados obtenidos, se sintetizaron una serie de catalizadores por el procedimiento seguido en la síntesis del catalizador F72 - que posee el mayor valor de S. esp. de los sistemas estudiados - conteniendo cantidades variables de urea en el seno de reacción. Las superficies específicas calculadas para éstos sistemas se dan en la tabla. III.

---

TABLA III

Variación de la S. esp. de los catalizadores con la cantidad de urea presente en el seno de la masa de reacción.

---

CAT.	% UREA	% $\text{AlPO}_4$	S. esp. ( $\text{m}^2/\text{g.}$ )
U51	5	20	400
U52	5	20	400
U101	10	20	385
U102	10	20	395
U251	25	20	408
U252	25	20	415
F72	0	20	399

---

puede observarse que la superficie específica de los catalizadores sintetizados con urea presente en el seno de reacción, apenas sufre modificaciones apreciables respecto a la que presenta el F72 - sintetizado en las mismas condiciones pero sin urea -, aumentando ligeramente esta magnitud con la cantidad de urea presente. Por otra parte se observa que el lavado con alcohol isopropílico de estos sistemas - serie 1 - provoca un descenso en su superficie específica respecto de los que no han sido tratados - serie 2 -.

c.- Variación de la Superficie específica de los sistemas --  
 $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  con la naturaleza del medio.

Una vez comprobadas las características texturales de los sistemas sintetizados en medios inorgánicos, y que han sido comentadas anteriormente, procedimos a la síntesis de los mismos en medios orgánicos.

Estos procedimientos de obtención habían dado anteriormente excelentes resultados a nuestro Grupo de Investigación (47), aplicados al caso de los ortofosfatos de aluminio puros.

En la síntesis de los sistemas en medios orgánicos, hemos mantenido la relación  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4 = 80/20$ , que ya estaba optimizada para la obtención en medios inorgánicos.

La síntesis y posterior tratamiento de estos sistemas ha sido descrita en el capítulo I. En la tabla IV aparecen las S. esp. de dichos sistemas.

TABLA IV

Superficie específica de los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , obtenidos en medios orgánicos.

CATALIZADOR	S. esp. ( $\text{m}^2/\text{g}.$ )
P2	443
PM2	460
PN	270
E	440
EL	420

Puede apreciarse que en todos los catalizadores sintetizados en medios orgánicos, de propileno y etileno - series P y E respectivamente - mejoran sustancialmente los valores de superficie específica, excepto en el denominado PN2, en cuya síntesis se utilizó, además, amoníaco.

El catalizador PM2 - macerado en alcohol isopropílico durante 15 días - presenta una superficie específica mayor que el P2, que no ha sido tratado con dicho alcohol.

En la serie E, por el contrario, la acción del alcohol isopropílico hace disminuir la superficie específica de los sistemas. Así el EL - lavado con alcohol isopropílico - presenta una superficie específica inferior a la del E, que no ha sido lavado con isopropanol.

### III.3.- SUPERFICIE ESPECIFICA DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , DEPOSITADOS (obtenidos a macroescala).

De entre todos los catalizadores sintetizados, se han seleccionado aquellos que presentan mejores valores de superficie específica, a saber: los denominados por F72, E, EL, P2 y PM 2. Por un procedimiento idéntico al que se sigue para la obtención de pequeñas cantidades de éstos catalizadores (5 - 10g.) se han -

obtenido muestras de unos 400 - 450 g., cantidad suficiente para la realización de la mayoría de las experiencias posteriores realizadas en ésta Memoria.

El cálculo y determinación de la superficie específica de éstos sistemas se realizó, como en todos los casos anteriores, a partir de la ecuación propuesta por B.E.T., utilizando  $N_2$  como adsorbato, a la temperatura del  $N_2$  líquido.

En la tabla V se dan los valores de S. específica obtenidos para muestras a macroescala, comparándolas con los que se obtuvieron al sintetizar pequeñas muestras de catalizador.

---

TABLA V

Comparación de la S. específica de los catalizadores obtenidos a macroescala y microescala.

---

SISTEMA	S. esp. ( $m^2/g.$ ) microescala.	S. esp. ( $m^2/g.$ ) macroescala.
F72	399	290
P2	443	410
PM2	460	465
E	440	395
EL	420	420

---

Puede apreciarse que, en general, la superficie específica disminuye al sintetizar mayores cantidades de muestra. En el caso del F72 ésta disminución llega a ser de un 20% respecto al mismo catalizador sintetizado a microescala. En todos los demás casos, - los valores a micro y macroescala o son idénticos (dentro del error experimental de la técnica utilizada) o no superan el 10%. La diferencia observada en el caso del sistema F72 parece ser debida a la muy difícil homogenización del pH, en el seno de la masa de reacción, cuando se utiliza amoníaco como agente precipitante.

La realización de las isothermas de adsorción-desorción se efectúa de una forma análoga a la que permite el cálculo de las superficies específicas. Ordinariamente la isoterma de adsorción-desorción se efectúa entre presiones relativas ( $P/P_0$ ) de 0 a 1, utilizándose, como ya se ha indicado, un intervalo de presión relativa de 0,05 a 0,35 para la determinación de la superficie específica.

El manejo del aparato de adsorción y la explicación de los datos obtenidos, ya ha sido descrita en otras Tesis realizadas por miembros de nuestro Equipo de Investigación. (47)

El trazado de las isothermas de adsorción-desorción de todos los catalizadores se ha realizado representando el volumen de gas adsorbido, por gramo de muestra, frente a la presión relativa  $P/P_0$ .

#### a.- Sistemas obtenidos a microescala.

En las figuras 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 se muestran las isothermas de adsorción-desorción del soporte (sílice) calcinado en las mismas condiciones y de los sistemas F72, F82, F92, F102, F112, F122 y F132, respectivamente; todos ellos sintetizados a microescala.

Puede observarse que el ciclo de histéresis va estrechándose más, a medida que aumenta la proporción de ortofosfato de aluminio en el sistema.

Todas las isothermas de adsorción de los sistemas, así como los de la sílice y ortofosfato de aluminio puros, se pueden agrupar con suficiente aproximación, al cuarto tipo de la clasificación de Brunnauer(151). En la figura 11, representativa de la isoterma, se pueden distinguir tres partes diferenciadas: 1, 2, 3.



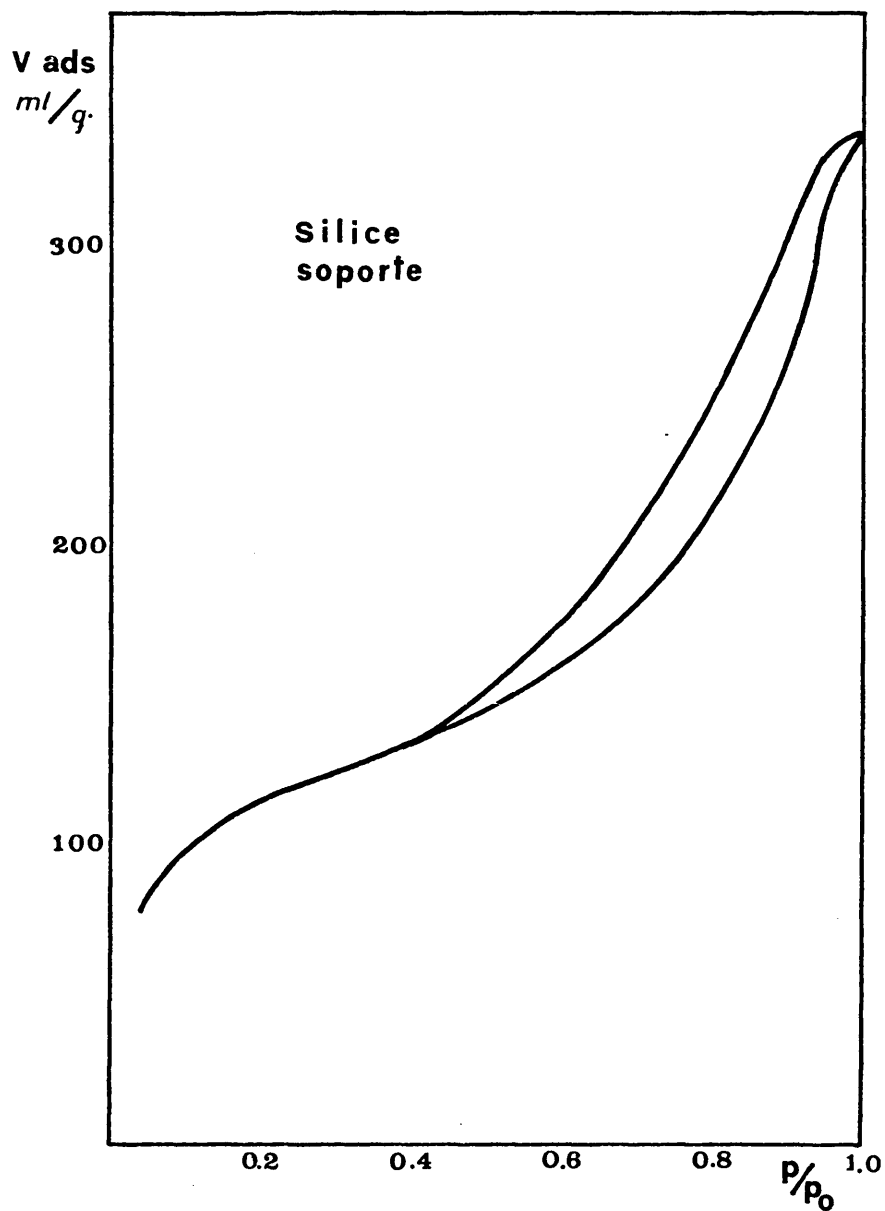


Fig. 3 .- Isotherma de adsorción-desorción del  
del soporte, utilizado en la síntesis de  
de los sistemas de  $SiO_2 / AlPO_4$ .

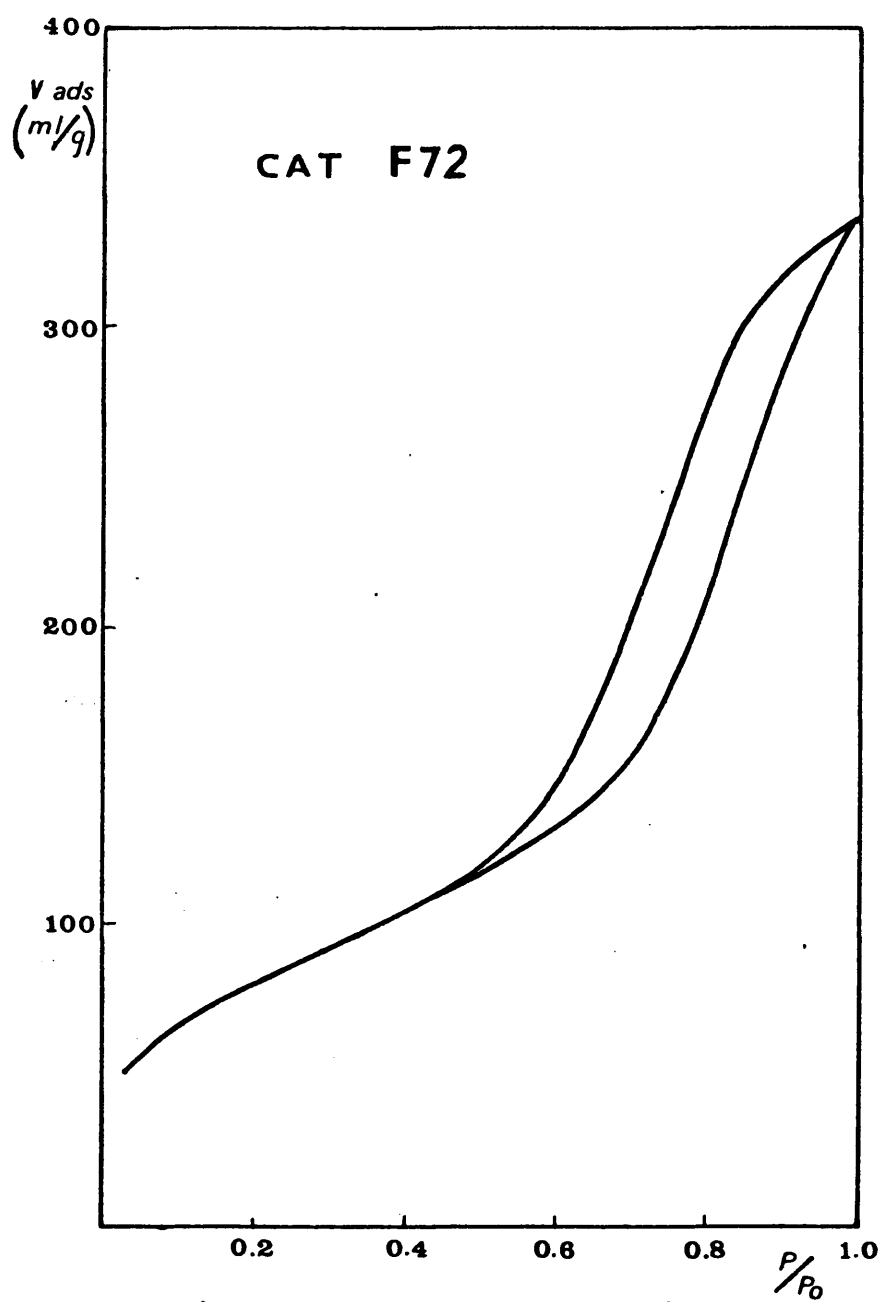


Fig. 4 .- Isotherma de adsorción-desorción del catalizador F72

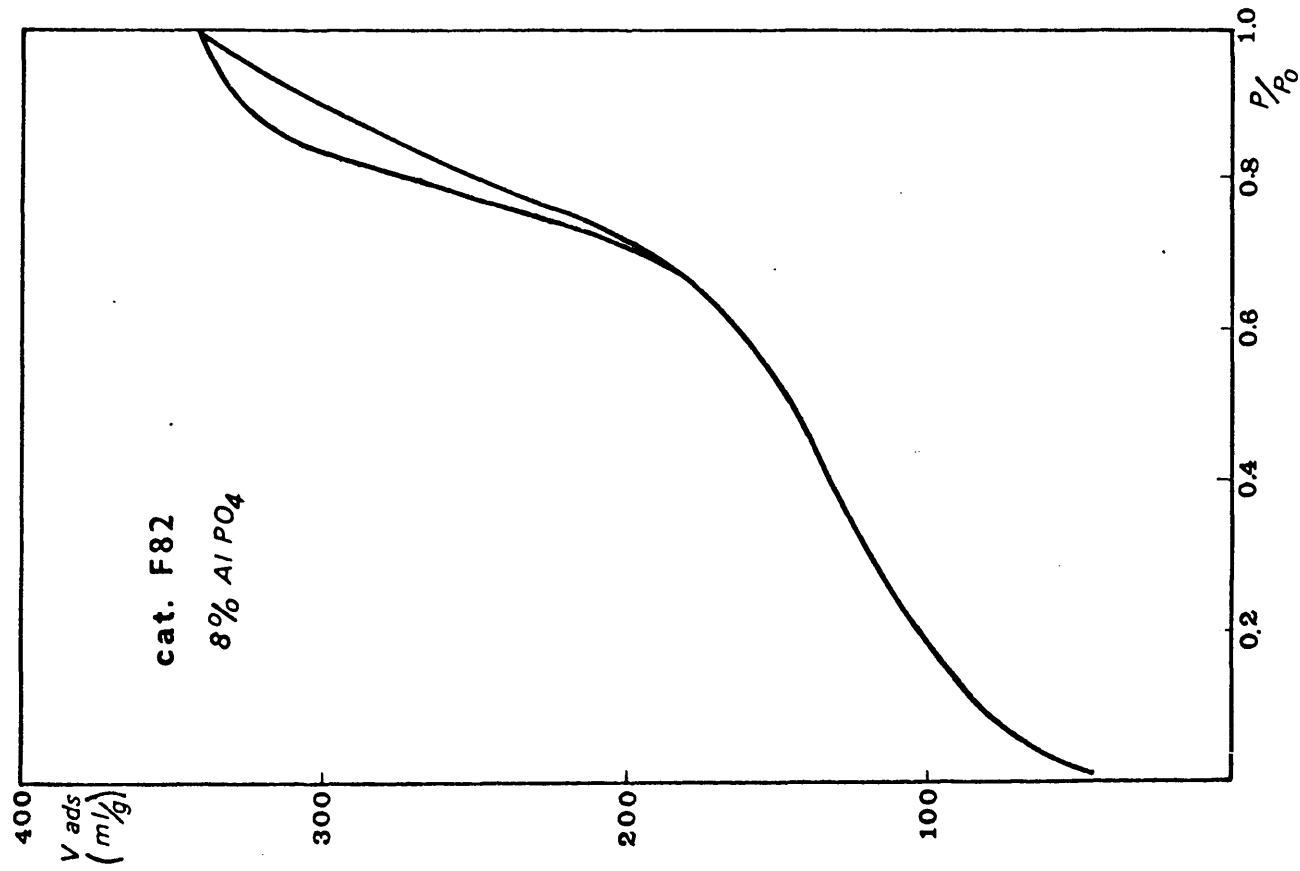


Fig. 5 .- Isotherma de adsorción-desorción  
del catalizador F82 .

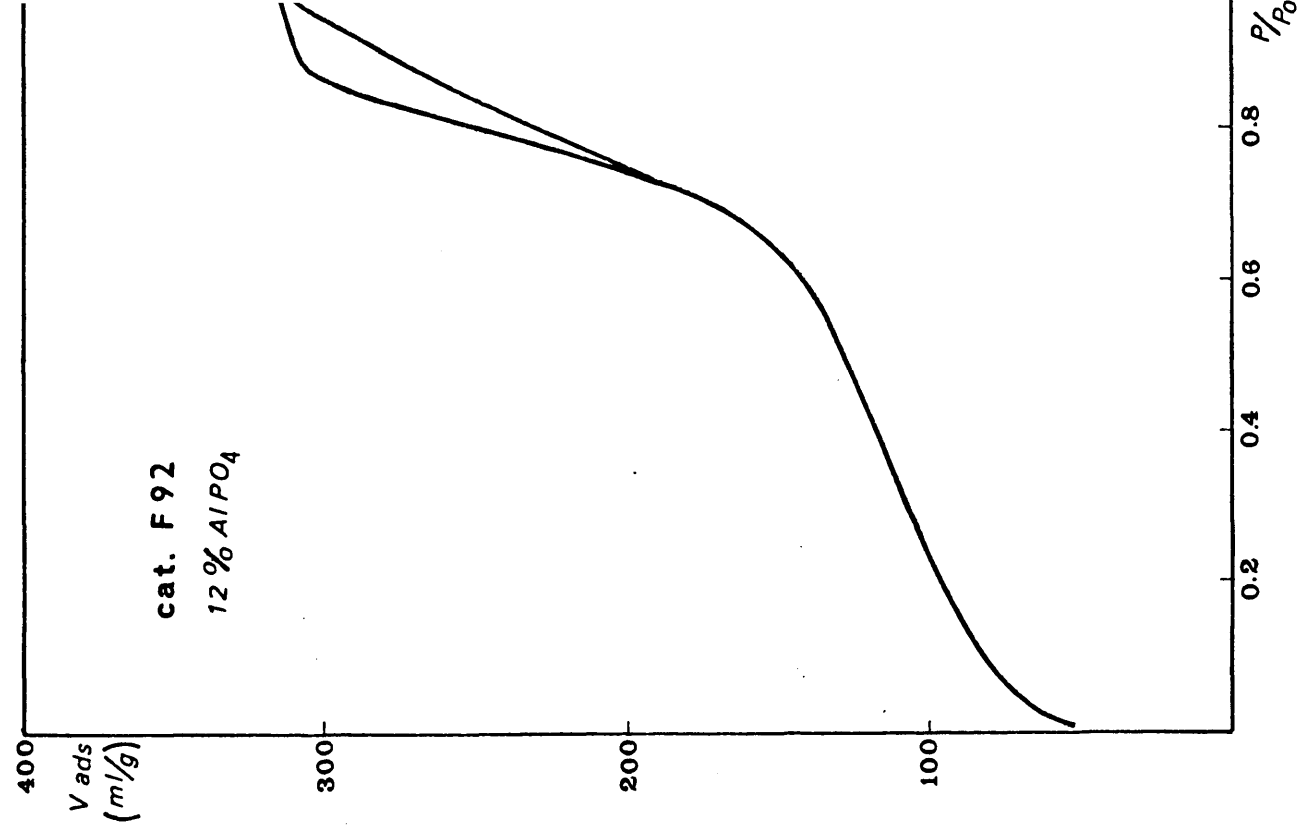


Fig. 6 .- Isotherma de adsorción-desorción  
del catalizador F92 .

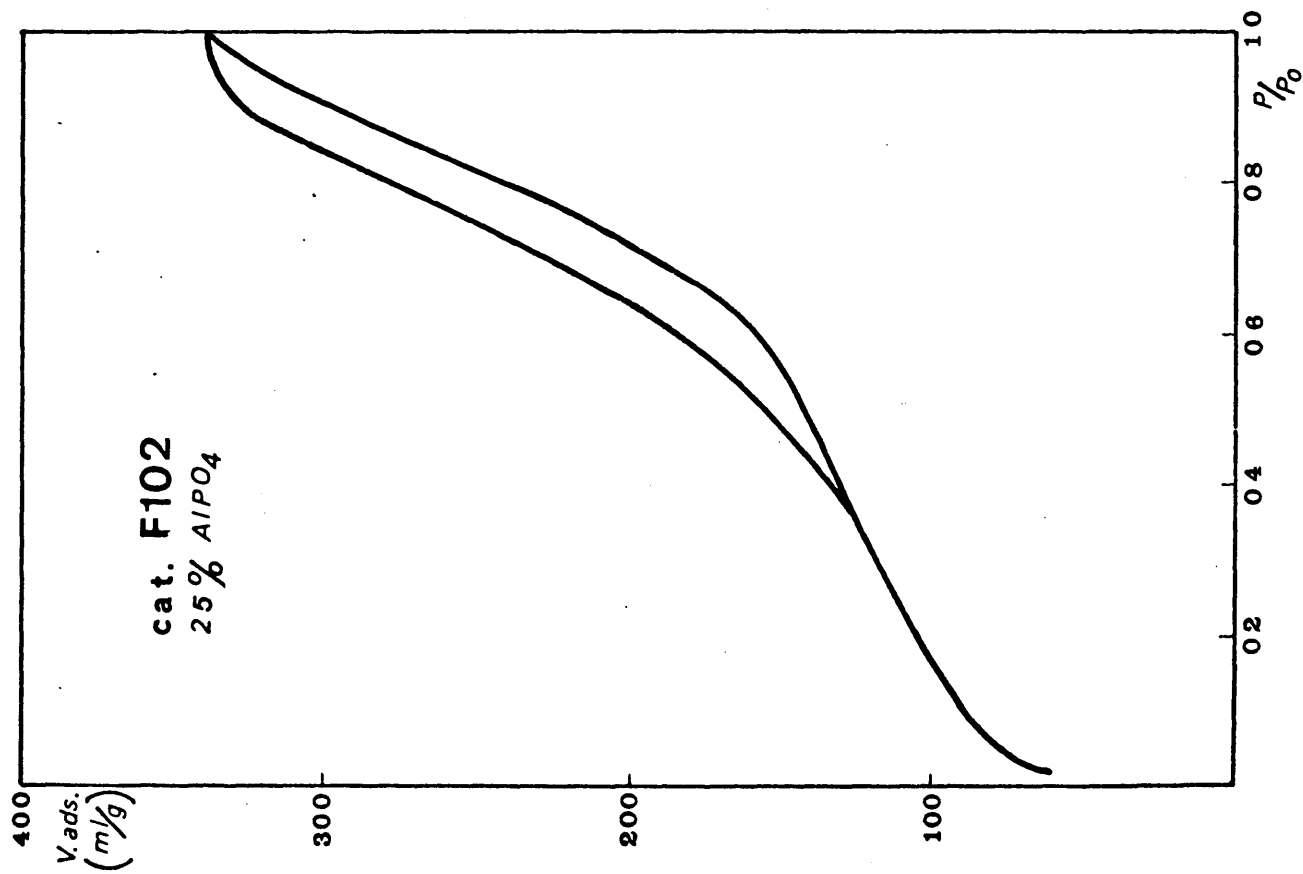


Fig. 7 .- Isotherma de adsorción-desorción  
del catalizador F102

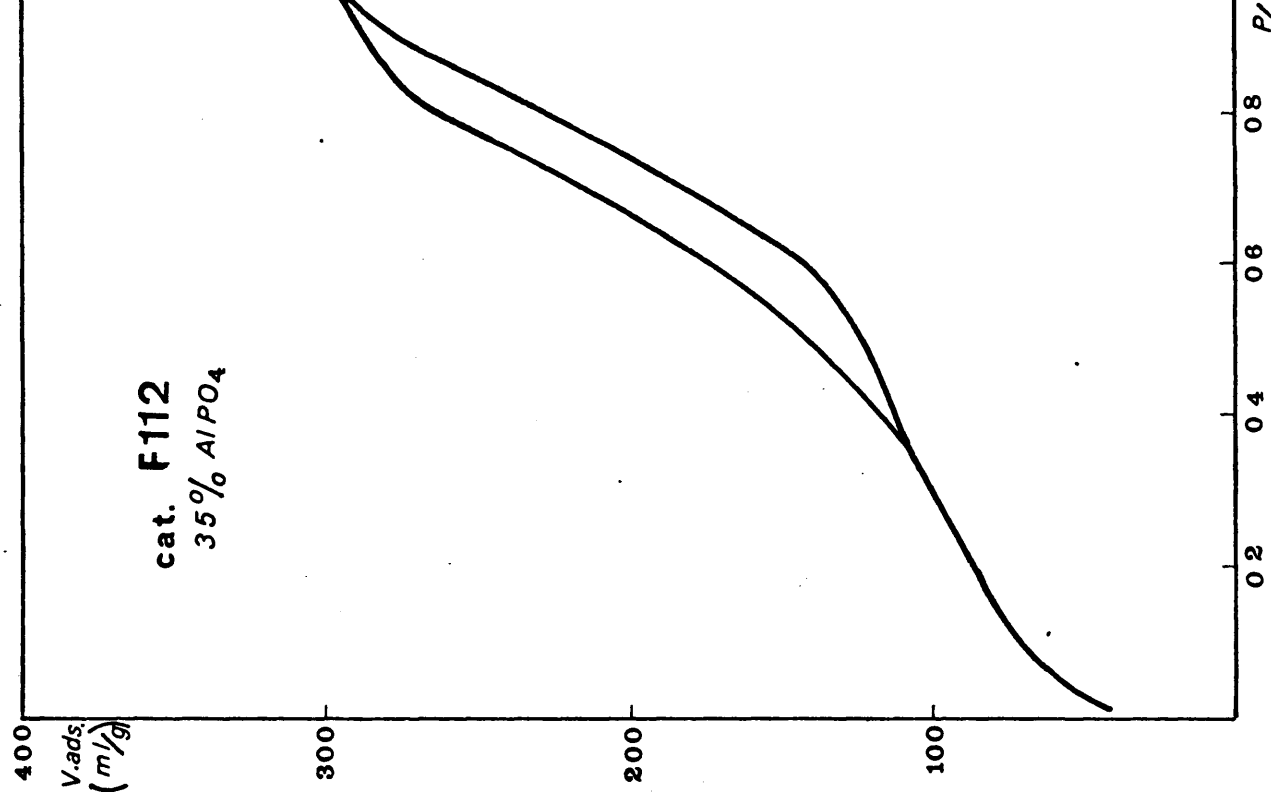


Fig. 8 .- Isotherma de adsorción-desorción  
del catalizador F112

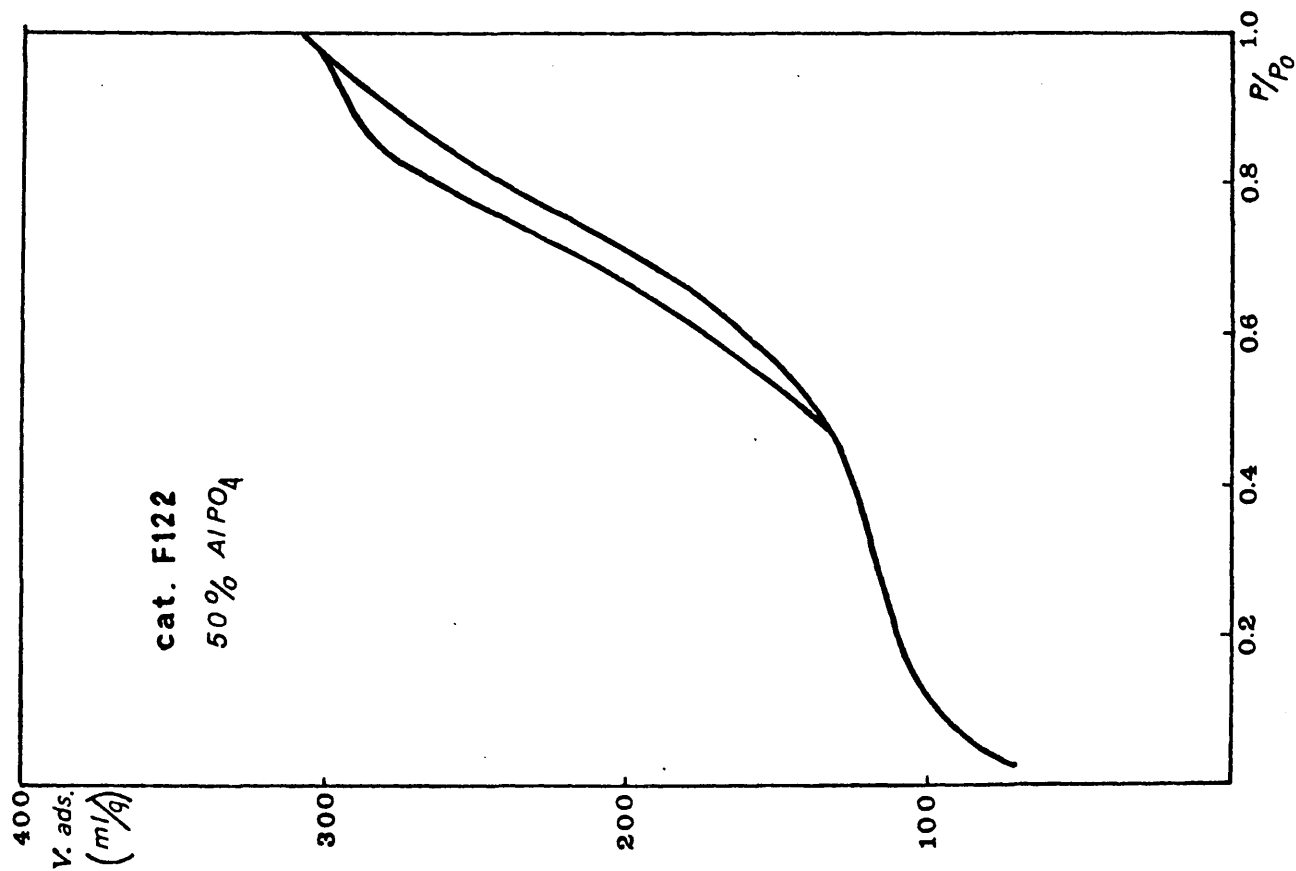


Fig. 9. - Isotherma de adsorción-desorción del catalizador F122.

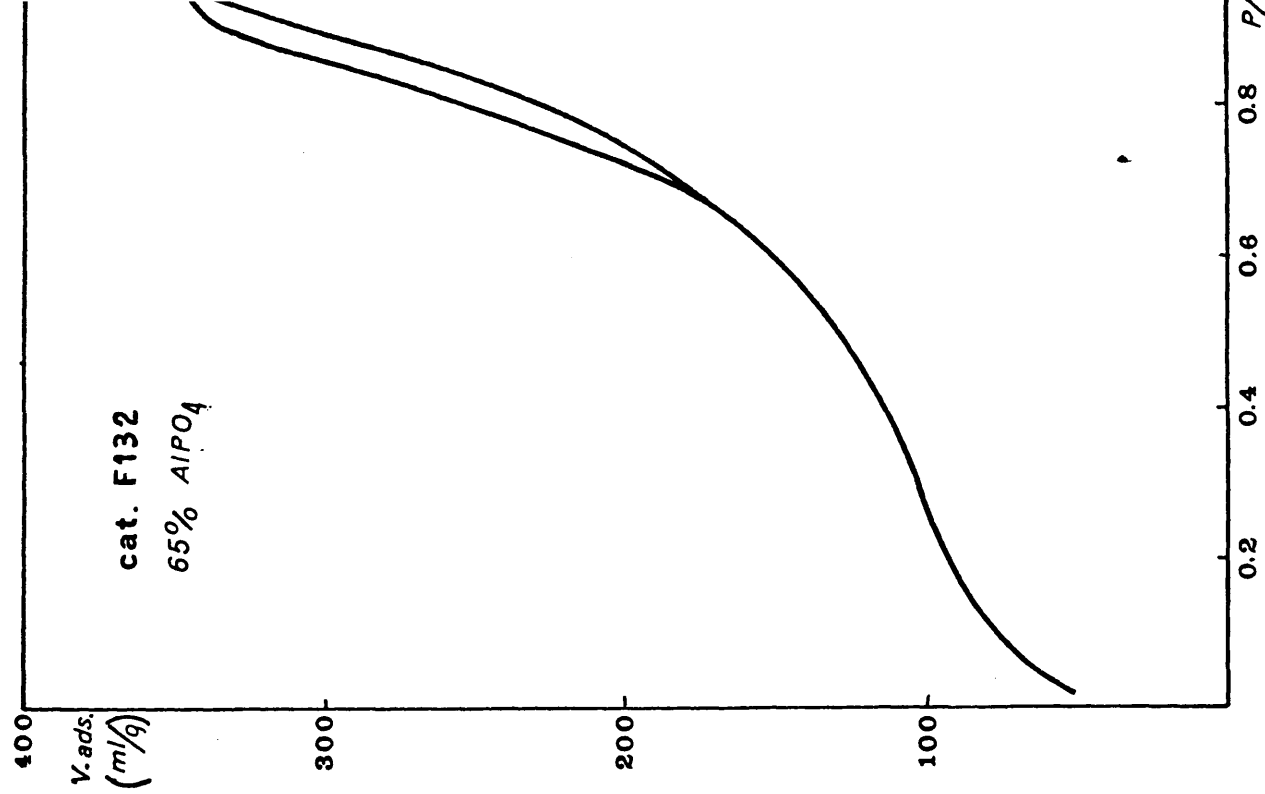


Fig. 10. - Isotherma de adsorción-desorción del catalizador F132.

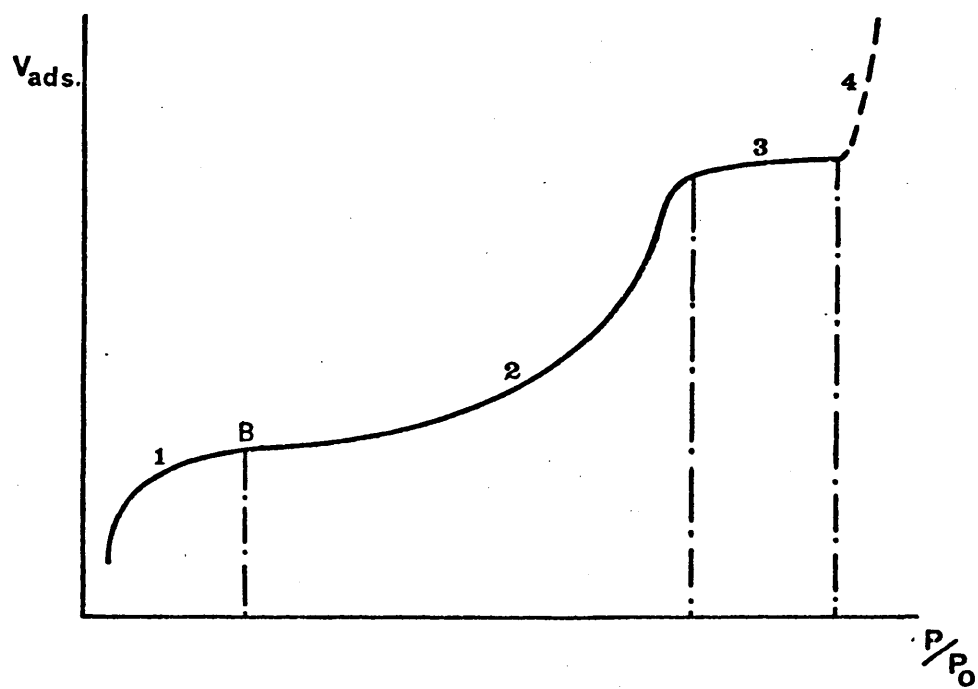


Fig.11.- Zonas características de las isothermas de adsorción.

presiones relativas donde la isoterma presenta un primer punto de inflexión que representaremos por "B". Este punto aparece a valores grandes de C, parámetro que ya nos ha aparecido en la ecuación de B.E.T. Las coordenadas del punto de inflexión pueden ser calculadas hallando la segunda derivada de la ecuación 3 - 8 e igualando a cero:

$$(P/P_0)_{\text{inflex.}} = \frac{(c - 1)^{2/3} - 1}{(c - 1) + (c - 1)^{2/3}}$$

$$V/V_m = \frac{1}{c} \left[ (c - 2) + (c - 1)^{2/3} - (c - 1)^{1/3} \right]$$

Como únicamente tienen sentido físico los valores reales y positivos de la presión relativa ( $P/P_0$ ), el punto de inflexión aparecerá para valores de  $C > 2$ . Para éstos valores aparece nuestro primer punto de inflexión, hecho que sucede en las curvas del tipo II y IV de la clasificación de Brunnauer. El punto de inflexión será tanto más acusado cuanto mayor es el valor de C.

Cuando C presenta valores menores de 2, los valores de  $p/P_0$  son negativos ( $2 > c > 1$ ), o imaginarios ( $c < 1$ ), llegándose a isothermas del tipo  $\bar{\text{IV}}$  y  $\bar{\text{V}}$  de la clasificación, en las que se puede constatar que no presentan este primer tipo de inflexión. Sin detenernos en detalles solo diremos que C es una constante de equilibrio, relacionada con el equilibrio de adsorción, siendo su logaritmo proporcional al calor de adsorción. Un análisis riguroso indica que:

$$C = e^{-(\Delta H_1 - \Delta H_2) / RT}.$$

siendo  $\Delta H_1$  = calor de adsorción de la primera monocapa de gas.

$\Delta H_2$  = calor de condensación de gas.

Cuando estos dos calores son parecidos, lo cual corresponde a valores de C menores de 2, se obtiene una ley monótona, llegando a

las isothermas de tipo III ó  $\bar{V}$  de la clasificación de B,E,T,. Cuando por el contrario, ambos calores difieren bastante y C es grande, aparece el punto de inflexión "B", característico de las isothermas del tipo II y IV.

Este punto de inflexión permite, cuando aparece suficientemente claro, determinar la superficie específica del correspondiente - compuesto sólido. En este caso este punto, denominado por B.E.T. "punto B", nos da directamente (en la gráfica correspondiente) el valor del volumen necesario para completar una monocapa adsorbida:  $V_M$ .

Hasta éste primer punto de inflexión, la cantidad de moléculas adsorbidas es pequeña y los poros se comportan de forma semejante a una superficie externa. A partir del "punto B", la presión relativa va aumentando, y se produce adsorción en multicapas en el interior de los poros del sólido, que se van saturando. Esto da lugar a la porción 2 de la isoterma.

En los tipos de isothermas IV y V de la clasificación de Brunnauer, correspondiente a la existencia de macroporos y mesoporos.

Llega un momento en que los poros se llenan, apareciendo la porción 3 de la isoterma, correspondiente a la saturación, encontrándose el sólido en la imposibilidad de tomar más moléculas de adsorbato. En algunos sólidos aparece, al final de la isoterma, - otra porción, representada por 4, originada por la presencia de superficies externas considerables, generalmente debidas a poros muy grandes, inferiores a 200 Å. La gran magnitud de éstos poros hacen que se comporten, prácticamente, como superficies libres.

En todos nuestros casos, aparece la rama 1, y la rama 2. De la rama 3, practicamente aparece una pequeña porción, lo que nos indica que la saturación de los poros de nuestros compuestos y sistemas (que constan de macro y mesoporos), se completa a presiones relativas muy próximas a la unidad, a partir de  $P/P_0 = 0,95$ .



tener el volumen de poros,  $V_p$ , a partir de la expresión.

$$V_p = \frac{V_c}{e}$$

Siendo  $V_c$  el volumen de gas adsorbido, correspondiente a la rama C, y  $e$  la densidad del líquido. Este volumen debe ser invariable, cualquiera que sea la naturaleza química del adsorbato.

Otro factor importantísimo a considerar es el ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción de los sólidos -porosos. Según hemos visto, anteriormente, la forma de los ciclos de histéresis se ha tomado como criterio para determinar la forma de los poros de los sólidos que las presentan.

En la figura 12 aparecen los cinco tipos fundamentales de ciclo, aunque, como es lógico, no todos los adsorbentes pueden -involucrarse, exactamente, en uno de estos tipos.

Todas las isothermas y catalizadores pueden involucrarse, en la clase A, con la salvedad de que la porción horizontal del ciclo, correspondiente a presiones relativas elevadas, están, como ya se ha dicho, reducida al mínimo.

El ciclo de histéresis tipo A corresponde a poros cilíndricos -abiertos por ambos extremos, con varias secciones de formas diferentes y con partes ligeramente ensanchadas o carente de --ellas. Asimismo éste ciclo lo presentan los poros en forma de botella con cuellos anchos o muy cortos, o sólidos que presentan mezcla de los tipos de poros indicados.

Antes de fijarnos en el tipo concreto, A, del ciclo de histérisis de nuestros catalizadores, vamos a indicar, brevemente, a que se debe el ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción. Esto es debido a la forma irregular de los poros capilares.

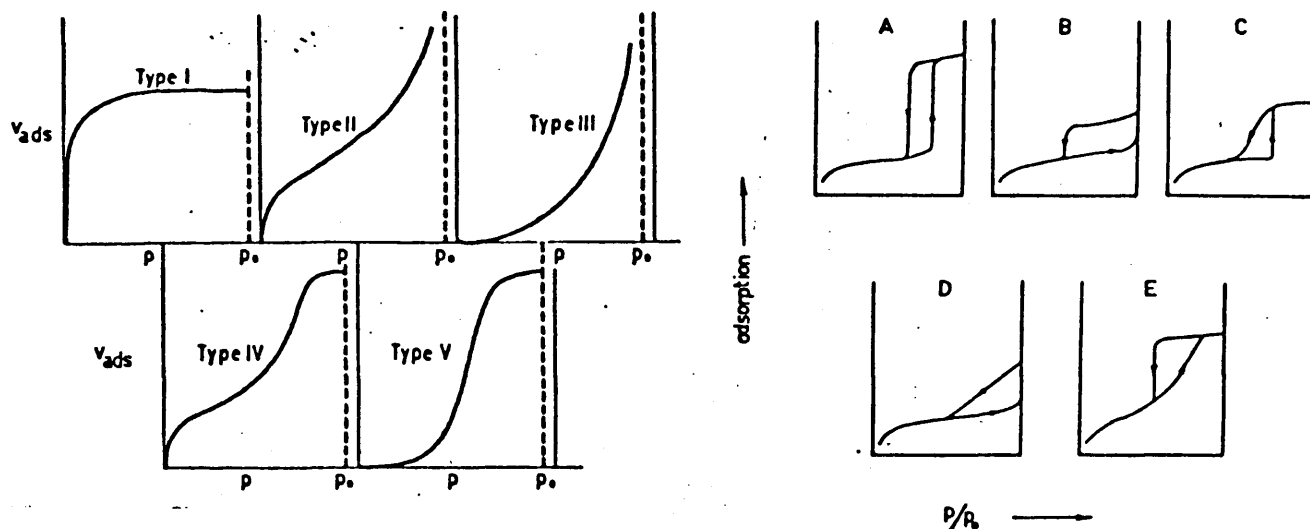


Fig.12.- Tipos de isothermas de adsorción y ciclos de histéresis básicos (según De Boer ).

Supongamos un capilar con la forma de la figura 13

La parte del capilar, con menor radio, será donde se produzca primeramente la condensación, quedando ese radio ocluido.

Conforme aumenta la presión, el "tapón" que lo acluye es empujado hacia adentro, igualándose la presión en todo el capilar y volviendo a aparecer la condensación en el radio a, y en todos los radios del capilar en quienes se cumpla la ecuación de Kelvin. El fenómeno seguirá hasta que se llene el capilar.

El proceso de adsorción es, pues, un proceso de equilibrio.

Cuando comienza la desorción, si suponemos que el capilar ha sido ecacuado hasta a, y la presión de equilibrio, correspon-

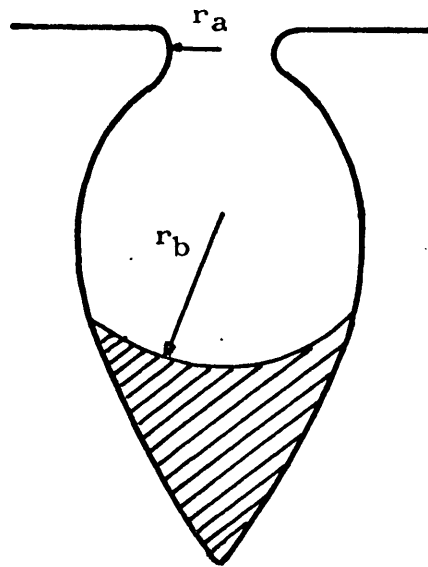


Figura 13

de según la ecuación de Kelvin, a la evaporación del radio  $r_b$ , la evaporación debería producirse a través del radio  $a$ , única "salida" posible. Sin embargo, según la ecuación de Kelvin, para  $r_a$  la presión de equilibrio es menor que para  $r_b$ , lo que hace que no se produzca evaporación hasta que la presión exterior disminuya el valor correspondiente. En éste instante se producirá, subitamente, el vaciado del capilar.

El proceso de desorción no es de equilibrio lo que hace que para una presión relativa dada, la cantidad de adsorbato es mayor en la rama de desorción que en la de adsorción, conforme se puede ver en todos los ciclos de histéresis.

En el caso de los poros cilíndricos, en la desorción se forman únicamente meniscos esféricos, mientras que en la adsorción se producen esféricos y cilíndricos. Por ésta razón parece más conveniente utilizar la rama de desorción de la isoterma para la de

terminación de los tamaños efectivos de éstos poros. Este es el criterio seguido en las determinaciones de la distribución de - poros de nuestros catalizadores.

En la figura 14 se muestra la variación del volumen adsorbido por gramo de catalizador a la presión de saturación con la composición en  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  del sistema.

Podemos ver que el volumen de gas adsorbido, por gramo de catalizador, es diferente según la composición en  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  del sistema, siendo la proporción 20/80 - catalizador F72 - la que mayor volumen adsorbido por gramo de catalizador presenta.

De la misma manera se han realizado las isothermas de adsorción - desorción de todos los catalizadores obtenidos por diferentes tratamientos químicos calculándose los volúmenes de gas adsorbidos, por gramo de catalizador, que aparecen en la tabla VI.

Se observa que cualquiera de los tratamientos a que han sido sometidos los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  hace disminuir el volumen de nitrógeno adsorbido, por gramo de muestra. Este efecto es más acusado - cuando el tratamiento se realiza con alcohol isopropílico. Por otra parte se aprecia que los tratamientos afectan de forma tanto más acusada a dicho volumen, cuanto mayor es la proporción de ortofosfato de aluminio en el sistema objeto de estudio.

En las figuras 15, 16, 17, 18 y 19 se dan las isothermas de ad-

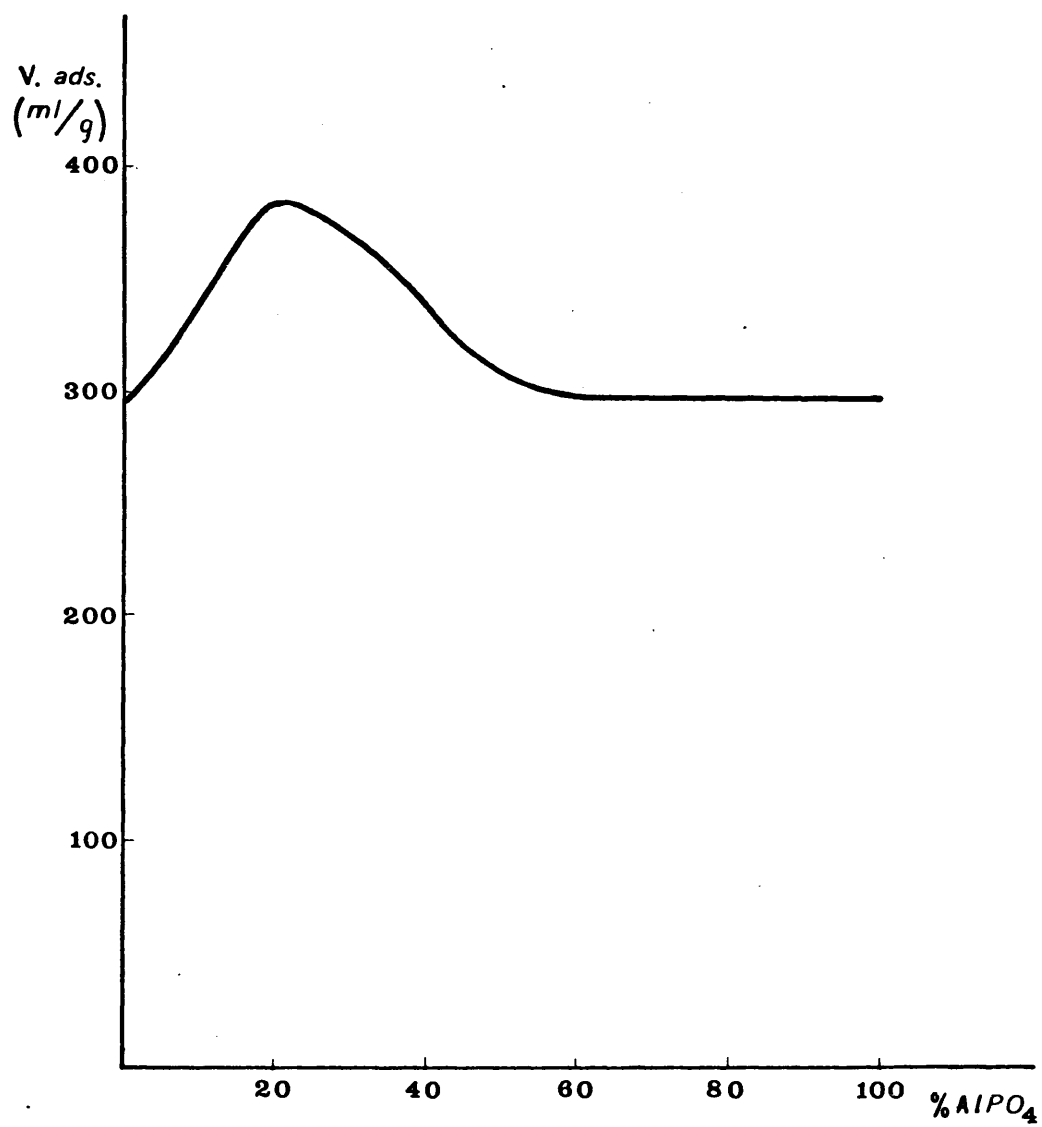


Fig. 14.- Variación del  $V. ads./g.$  con la cantidad de  $AlPO_4$  presente en el sistema.

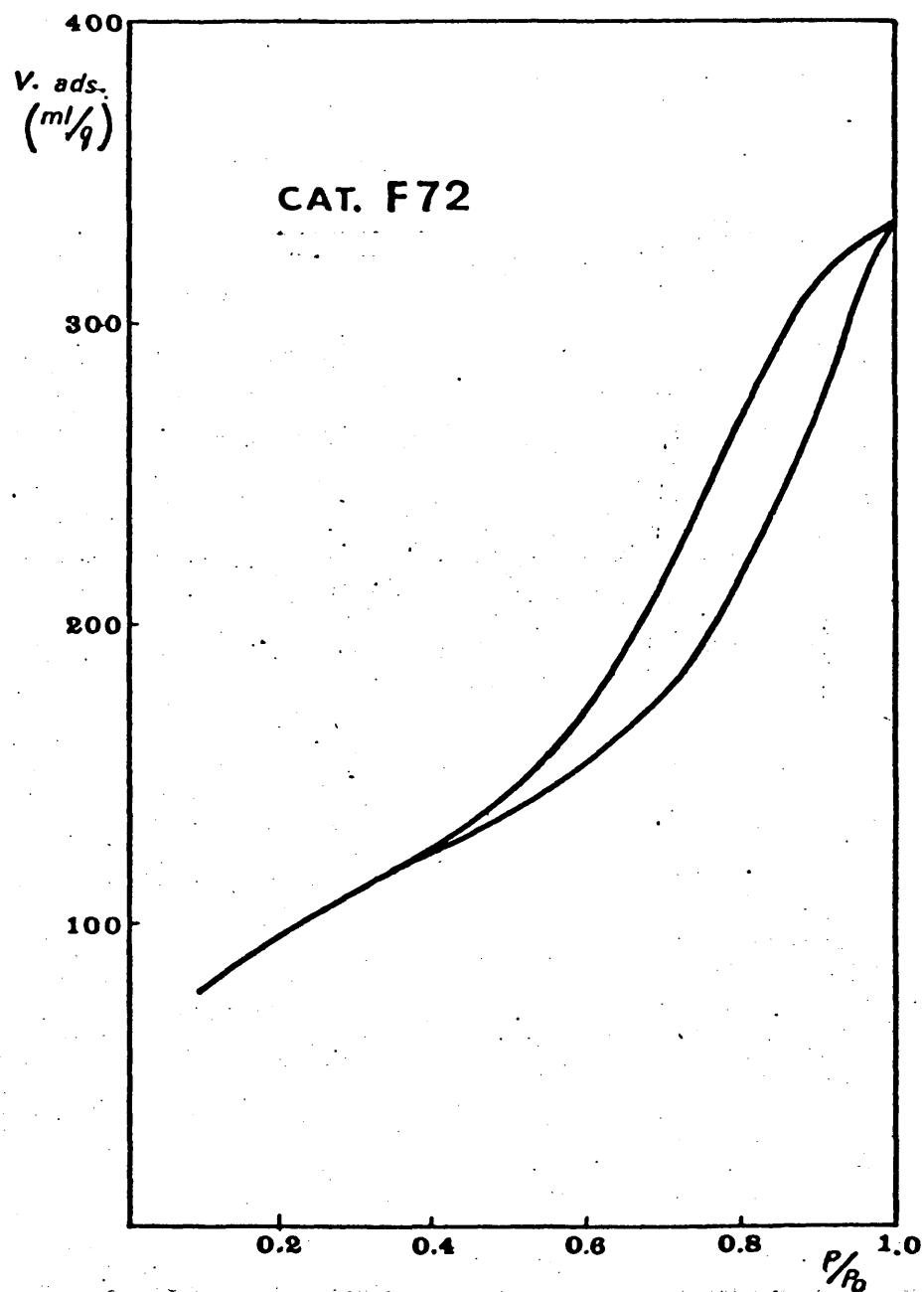


Fig. 15.-Isoterma de adsorción-desorción del catalizador F72(macroescala).

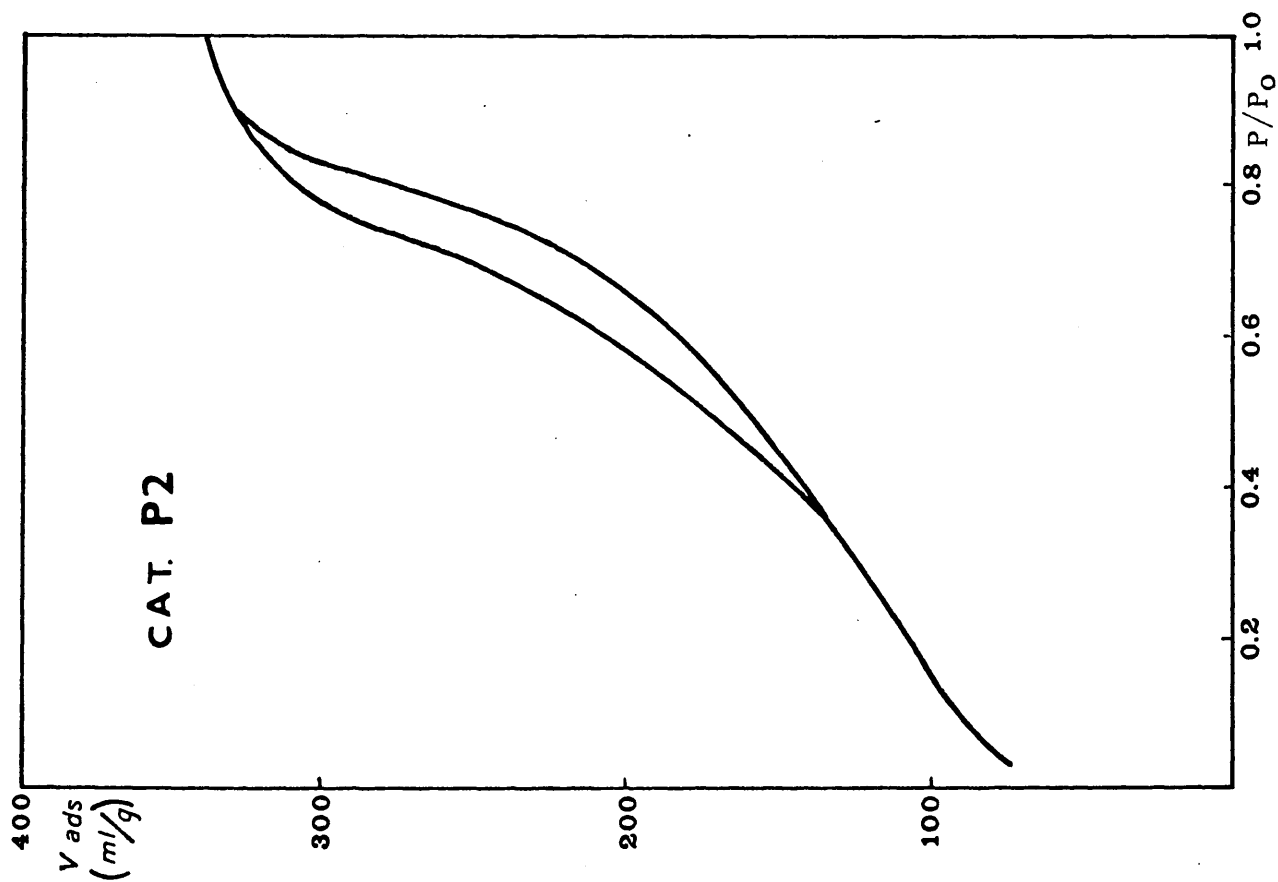


Fig. 16.- Isoterma de adsorción-desorción del catalizador P2.

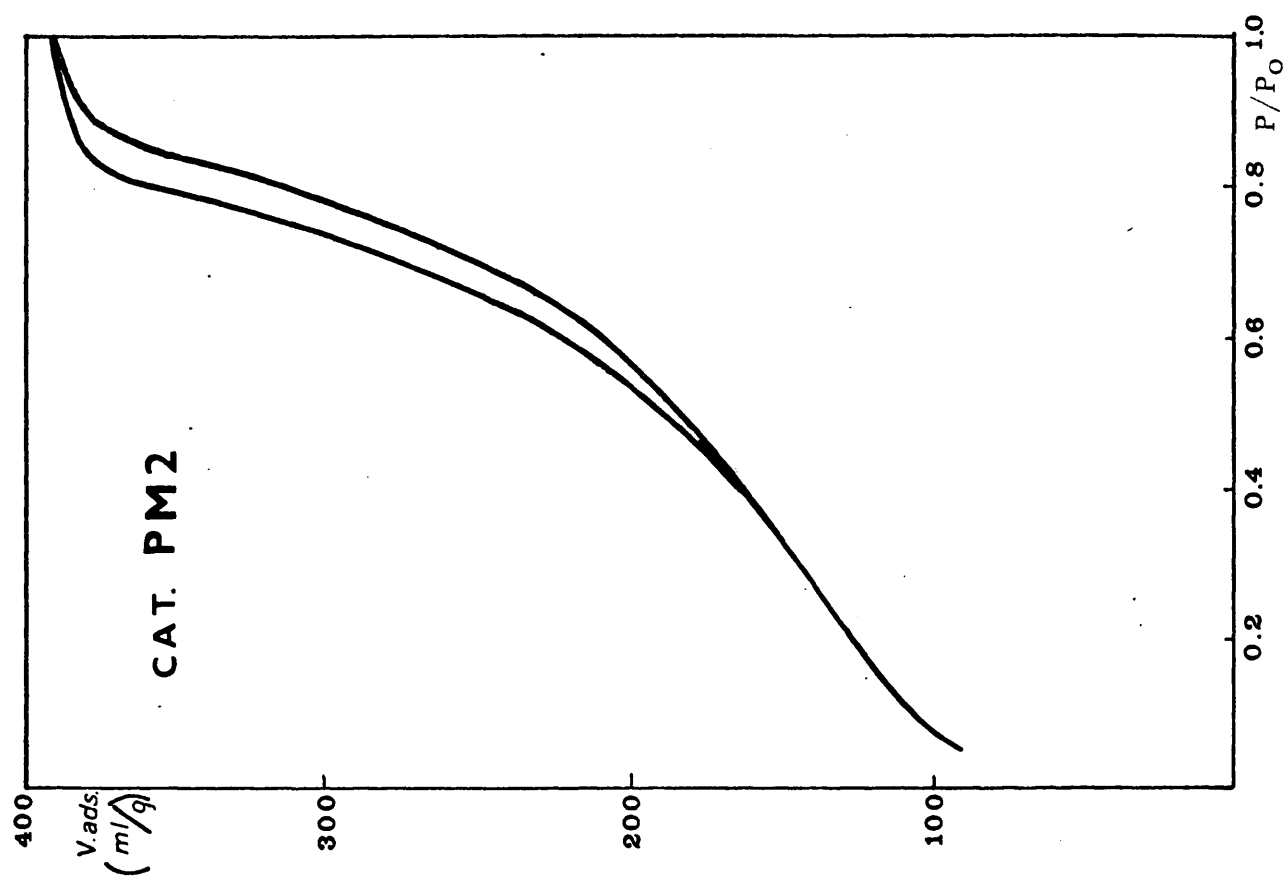


Fig. 17.- Isoterma de adsorción-desorción del catalizador PM2.

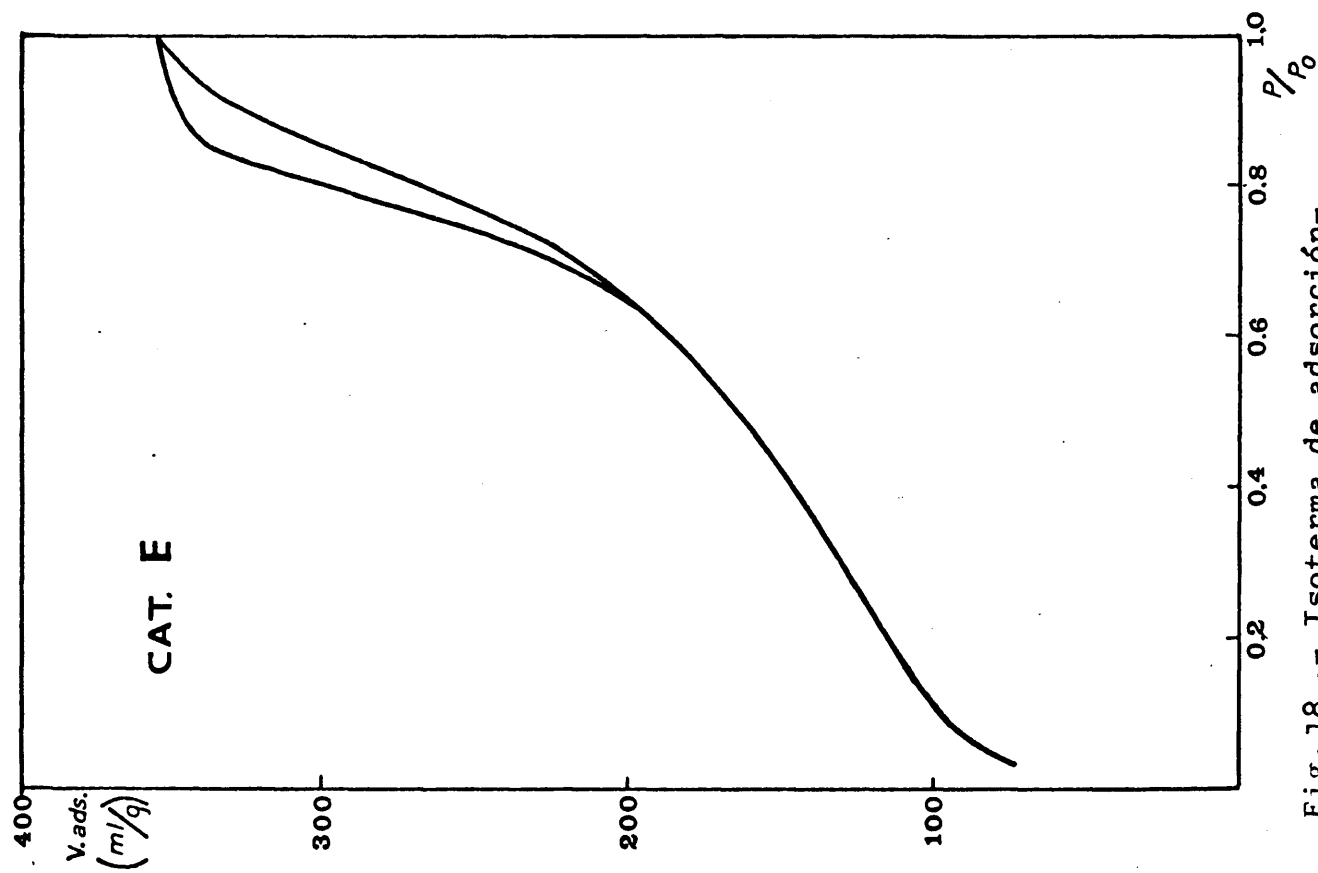


Fig. 18 .- Isoterma de adsorción-desorción del catalizador E

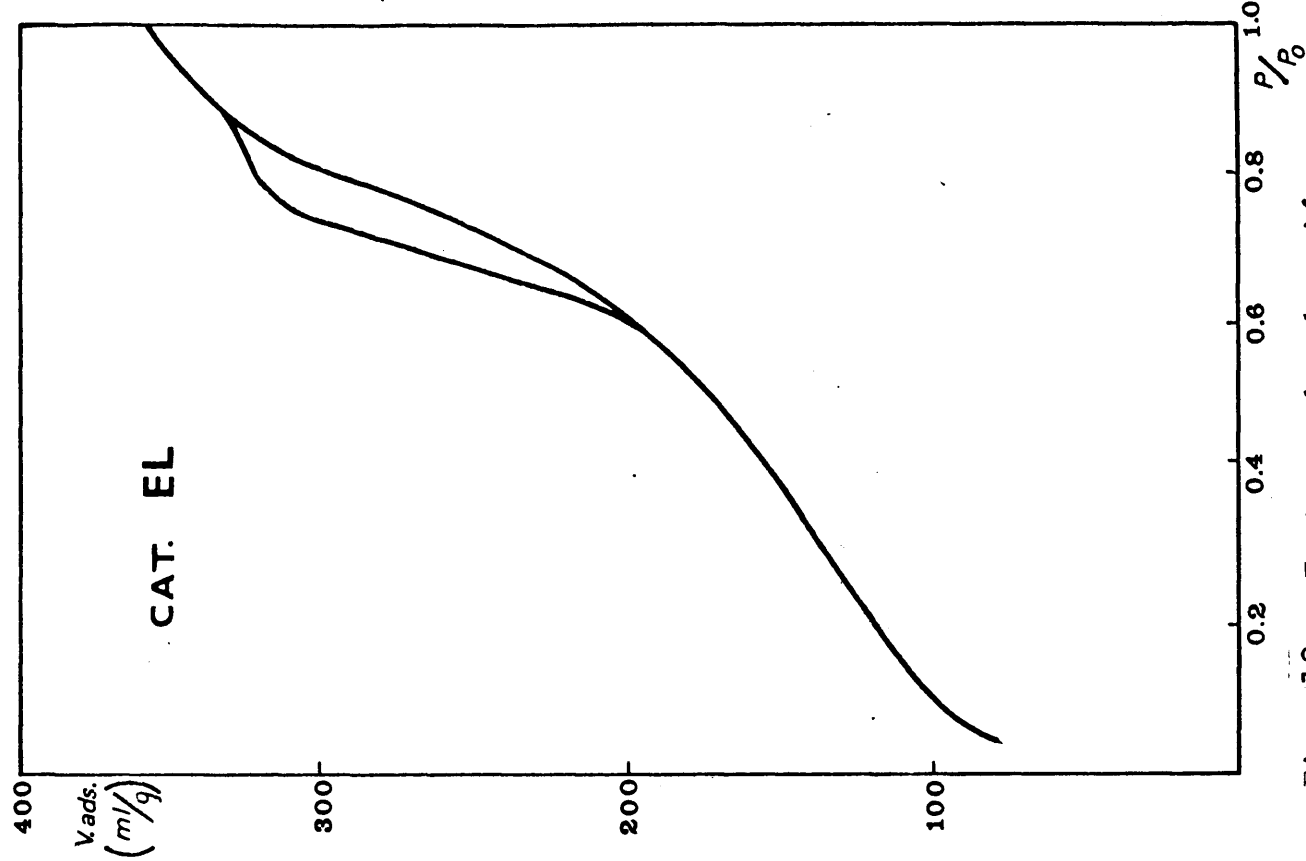


Fig. 19 .- Isoterma de adsorción-desorción del catalizador EL



sorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura de nitrógeno líquido, de los sistemas F72, P2, PM2, E y EL respectivamente, sintetizados en cantidades comprendidas entre 400 - 450 g. para realizar con ellos estudios posteriores.

---

TABLA VI

Variación del volumen adsorbido, por gramo de catalizador, a la presión de saturación, de los catalizadores obtenidos por diferentes tratamientos químicos.

---

<u>SISTEMA</u>	<u>% AlPO<sub>4</sub></u>	<u>V. ad. (ml./g.)</u>
F71	20	292
F72	20	384
F73	20	323
F74	20	270
F75	20	---
F76	20	390
F81	8	300
F82	8	330
F84	8	323
F86	8	306
F87	8	332
F91	12	350
F92	12	345
F93	12	308
F94	12	360
F95	12	345
F96	12	306
F97	12	234

---

Se observa que los tratamientos con alcohol isopropílico afectan a la forma y amplitud del ciclo de histéresis; los sistemas así tratados, EL y PM2, el primer lavado y el segundo macerado con alcohol isopropílico durante 15 días, presentan un ciclo de histéresis más estrecho que los que no han sido tratados, E y P2, respectivamente.

En la tabla VII se dan los volúmenes adsorbidos por gramo de sistema, a la presión de saturación de los sistemas sintetizados a macroescala.

---

TABLA VII

Volumen adsorbido por gramo de sistema, a la presión de saturación, de los sistemas sintetizados a macroescala.

---

<u>SISTEMA</u>	<u>V. ads. (ml./g.)</u>
F72	333
P2	330
PM2	389
E	352
EL	370

---

Se observa que el tratamiento con alcohol isopropílico aumenta el volumen adsorbido por gramo de muestra en los sistemas así tratados, siendo mayor éste efecto cuando mayor es el tiempo de tratamiento, siendo el sistema PM2, macerado en alcohol isopropílico el que presenta mayor volumen adsorbido por gramo de muestra.

#### FORMA, TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE POROS DE LOS CATALIZADORES.

Si la superficie específica expresa el área de los catalizadores accesible a los reaccionantes, el conocimiento de la forma, ta-

maño y distribución de poros es un dato de sumo interés por estar relacionado directamente con el proceso de difusión de reactivos y productos a través del catalizador.

Al conocimiento de éstas magnitudes se han aplicado multitud de técnicas que van desde los Rayos X y la microscopía electrónica hasta las técnicas de adsorción-desorción de gases, siendo quizá éstas últimas las más extendidas en los laboratorios de investigación.

El cálculo del volumen total de poros de un sistema puede determinarse a partir del volumen de un gas adsorbido - generalmente nitrógeno - a su presión de saturación. En estas condiciones si el tamaño de poros no es muy grande, el volumen de éstos puede calcularse a partir de la expresión :

$$V_p = \frac{V_s \cdot M}{M_v \cdot d_A} \quad 3 - 13$$

donde  $V_s$ , es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente;  $M$  es el peso molecular de gas;  $M_v$ , el volumen molecular y  $d_A$  la densidad de la fase adsorbida, pudiendo tomarse para ésta última el valor de la del adsorbato en estado líquido, a la misma temperatura según la teoría de Brunauer, Emmett y Teller.

Los cálculos de distribución de tamaño de poros suelen basarse en el estudio de las isothermas de adsorción-desorción de un gas - generalmente nitrógeno - sobre el material poroso. Para el conocimiento cuantitativo de ésta magnitud es preciso fijar de antemano la estructura fundamental de los sistemas porosos estudiados. Entre los modelos teóricos más utilizados destacan, los poros cilíndricos, "ink-bottle" y "Slit-Shapped".

La computación de datos exige el empleo de constantes tabuladas que varían con el tipo de poro considerada; por tanto, el primer problema que se presenta es la elección del sistema poroso a considerar. Dicha elección se realiza de acuerdo con dos posibles criterios:

TABLA VIII

COMPUTACION DEL SISTEMA POROSO DEL CATALIZADOR P2 VIRGEN SEGUN EL MODELO DE POROS CILINDRICOS  
A PARTIR DE LA RAMA DE DESORCION

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
P/P <sub>0</sub>	r <sub>p</sub>	V <sub>ads.</sub>	V <sub>liq.</sub>	ΔV	r <sub>p</sub>	ΔV <sub>xR</sub>	cxRxΔt <sub>4</sub> Spx10 <sup>4</sup>	V <sub>p</sub>	Σ V <sub>p</sub>	S <sub>p</sub> <sup>2</sup> Vpx10 <sup>4</sup> r <sub>p</sub>	Σ Sp	Δt	R	C=c·ΔtR	ΔV <sub>p</sub> Δr <sub>p</sub>
(mls.)	(A)	(mls.)	(mls.)	(mls.)	(A)	(mls.)		(mls)	(mls)				(adi)	c=0,85	
1,000		330	0,511												
0,995	1901	330	0,511	0,0000	3781	0,0000		0,0021	0,0021	0,03	0,03	0,67	1,011		
0,985	847	330	0,551	0,0002	1274	0,0021		0,0000	0,0021	0,00	0,03	1,16	1,053		
0,975	394	329	0,509	0,0002	520	0,0000		0,0022	0,0021	0,00	0,16	1,13	1,090		
0,965	284	329	0,507	0,0000	339	0,0022		0,0021	0,0021	0,00	0,16	1,53	1,121		
0,955	223	328	0,507	0,0011	253	0,0000		0,0012	0,0033	0,12	0,28	1,37	1,148	1,337	
0,945	183	327	0,506	0,0010	203	0,0012		0,0024	0,0057	0,28	0,56	0,88	1,174	0,878	
0,935	156	326	0,504	0,0020	170	0,0024		0,0000	0,0057	0,00	0,56	0,68	1,200	0,694	
0,925	135	326	0,504	0,0000	146	0,0000		0,0012	0,0069	0,19	0,75	0,56	1,225	0,583	
0,915	120	325	0,503	0,0010	128	0,0012		0,0000	0,0069	0,00	0,75	0,50	1,248	0,530	
0,905	108	325	0,503	0,0000	114	0,0000		0,0038	0,0107	0,78	1,53	0,46	1,270	0,497	
0,88	86,2	323	0,500	0,0030	97,1	0,0039	0,0001	0,0243	0,0350	7,03	8,56	1,00	1,300	1,105	1,7
0,80	52,0	312	0,483	0,0170	69,1	0,0247	0,0004	0,1021	0,1371	45,89	54,5	2,19	1,453	2,703	7,1
0,72	37,0	270	0,418	0,0650	44,5	0,1037	0,0016	0,1288	0,2659	78,78	133,3	1,35	1,595	1,834	68,1
0,64	28,4	219	0,339	0,0790	32,7	0,1367	0,0079	0,0628	0,3287	49,06	182,3	0,99	1,730	1,453	149,8
0,56	22,7	192	0,297	0,0420	25,6	0,0787	0,0159	0,0566	0,3853	54,69	237,0	0,75	1,873	1,195	110,2
0,48	18,7	168	0,260	0,0370	20,7	0,0749	0,0183	0,0561	0,4414	65,23	302,3	0,585	2,023	1,005	141,5
0,40	15,6	145	0,224	0,0360	17,2	0,0788	0,0227	0,0397	0,4811	55,14	357,4	0,515	2,188	0,958	181,0
0,32	13,1	127	0,196	0,0280	14,4	0,0666	0,0269	0,0121	0,4932	20,17	377,6	0,440	2,378	0,889	158,8
0,24	11,0	115	0,178	0,0180	12,0	0,0470	0,0349	0,0210	0,5142	41,58	419,2	0,440	2,612	0,977	57,6
0,16	9,1	102	0,158	0,0200	10,1	0,0585	0,0375	0,0210	0,5350	59,15	470,3	0,400	2,923	0,994	85,4
0,08	7,1	86	0,133	0,0250	8,2	0,0831	0,0621	0,0210	0,5350			0,525	3,322	1,482	100,5

**TABLA IX**

COMPUTACION DEL SISTEMA POROSO DEL CATALIZADOR E VIRGEN SEGUN EL MODELO DE POROS CILINDRICOS

## A PARTIR DE LA RAMA DE DESORCION

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
P/P <sub>o</sub>	r <sub>p</sub> (A)	V <sub>ads.</sub> (mls.)	V <sub>liq.</sub> (mls.)	ΔV <sub>r</sub> (mls.)	r <sub>p</sub> (A)	ΔV <sub>xR</sub> (mls.)	c <sub>xR</sub> Δt <sub>x</sub> x Sp <sup>10</sup>	V <sub>p</sub> (mls.)	Σ V <sub>p</sub> (mls.)	S <sub>p</sub> = $\frac{2V_p \times 10^4}{r_p}$	Σ S <sub>p</sub>	Δt	R (adi)	C=cΔtR	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}$
1,000		352	0,545												
0,995	1901	352	0,545	0,000	3781	0,0000						0,67	1,011		
0,985	847	352	0,543	0,002	1274	0,0021		0,0021	0,0021	0,03	0,03	1,16	1,053		
0,975	394	351	0,540	0,003	520	0,0025		0,0025	0,0046	0,05	0,08	1,13	1,090		
0,965	284	349	0,540	0,000	339	0,0000		0,0000	0,0046	0,00	0,08	1,53	1,121		
0,955	223	348	0,538	0,002	253	0,0023		0,0023	0,0077	0,18	0,36	1,37	1,418	1,337	
0,945	183	347	0,537	0,001	203	0,0012		0,0012	0,0089	0,12	0,48	0,88	1,174	0,878	
0,935	156	346	0,535	0,002	170	0,0024		0,0024	0,0113	0,28	0,76	0,68	1,200	0,694	
0,925	135	345	0,534	0,001	146	0,0012		0,0012	0,0125	0,16	0,93	0,56	1,225	0,583	
0,915	120	344	0,532	0,002	128	0,0025		0,0025	0,0150	0,39	1,32	0,50	1,248	0,530	
0,905	108	343	0,531	0,001	114	0,0013		0,0001	0,0162	0,21	1,53	0,46	1,270	0,497	1
0,88	86,2	340	0,526	0,005	97,1	0,0065		0,0002	0,0225	1,30	2,83	1,00	1,300	1,105	2,99
0,80	52,0	293	0,453	0,073	69,1	0,1061		0,0008	0,1278	30,5	33,3	2,19	1,453	2,703	30,8
0,72	37,0	240	0,371	0,082	44,5	0,1308		0,0061	0,2525	56,0	89,4	1,35	1,595	1,834	83,1
0,64	28,4	204	0,316	0,055	32,7	0,0952		0,0130	0,3347	50,3	139,6	0,99	1,730	1,453	95,6
0,56	22,7	177	0,274	0,042	25,6	0,0787		0,0167	0,3967	48,4	188,1	0,75	1,873	1,195	108,8
0,48	18,7	157	0,243	0,031	20,7	0,0627		0,0189	0,4405	42,3	230,4	0,585	2,023	1,005	109,5
0,40	15,6	143	0,221	0,022	17,2	0,0481		0,0221	0,4665	30,2	260,6	0,515	2,188	0,958	83,9
0,32	13,1	131	0,203	0,018	14,4	0,0428		0,0232	0,4861	27,2	287,8	0,440	2,370	0,888	78,4
0,24	11,0	121	0,187	0,016	12,0	0,0418		0,0281	0,4998	22,8	300,7	0,440	2,612	0,977	68,2
0,16	9,1	109	0,169	0,018	10,1	0,0526		0,0309	0,5215	43,0	353,6	0,400	2,923	0,994	114,2
0,08	7,1	92	0,142	0,027	8,1	0,0897		0,0524	0,5588	92,1	445,7	0,525	3,322	1,482	156,5

TABLA X

COMPUTACION DEL SISTEMA POROSO DEL CATALIZADOR EL VIRGEN SEGUN EL MODELO DE POROS CILINDRICOS  
A PARTIR DE LA RAMA DE DESORCION

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
P/Po	rp	V <sub>ads</sub> (mls.)	V <sub>liq</sub> (mls.)	ΔV (mls.)	r <sub>p</sub> (A)	ΔV <sub>xR</sub> (mls.)	cxR <sub>x</sub> Δt x Sp 10 <sup>4</sup> (mls.)	V <sub>p</sub> (mls.)	Σ V <sub>p</sub> (mls.)	Sp = $\frac{2V_p \cdot 10^4}{r_p}$	Σ Sp	Δt	R	C <sub>c</sub> ctxR (adi), c=0,85
1,000		370	0,577											
0,995	1901	368	0,569	0,003	3781	0,0030		0,0030	0,0030	0,02	0,02	0,67	1,011	
0,985	847	365	0,565	0,004	1274	0,0042		0,0042	0,0072	0,07	0,09	1,16	1,053	
0,975	394	360	0,557	0,008	520	0,0087		0,0087	0,0159	0,33	0,42	1,13	1,090	
0,965	284	355	0,549	0,008	339	0,0090		0,0090	0,0249	0,53	0,95	1,53	1,121	
0,955	223	353	0,546	0,003	253	0,0034	0,0001	0,0033	0,0282	0,26	1,21	1,37	1,148	1,337
0,945	183	349	0,540	0,006	203	0,0070	0,0001	0,0069	0,0351	0,68	1,89	0,88	1,174	0,878
0,935	156	347	0,532	0,003	170	0,0036	0,0001	0,0035	0,0386	0,41	2,30	0,68	1,200	0,694
0,925	135	344	0,532	0,005	146	0,0062	0,0001	0,0061	0,0447	0,84	3,14	0,56	1,225	0,583
0,915	120	341	0,528	0,004	118	0,0050	0,0002	0,0048	0,0495	0,75	3,89	0,50	1,248	0,530
0,905	108	338	0,525	0,005	114	0,0064	0,0002	0,0062	0,0557	1,09	4,97	0,46	1,270	0,497
0,88	86,2	333	0,515	0,008	97,1	0,0104	0,0005	0,0099	0,0656	2,04	7,01	1,00	1,300	1,105
0,80	52,0	323	0,500	0,015	69,1	0,0218	0,0019	0,0199	0,0855	5,76	12,8	2,19	1,453	2,703
0,73	37,0	276	0,427	0,073	44,5	0,1164	0,0023	0,1141	0,1996	51,28	64,1	1,35	1,595	1,834
0,64	28,4	232	0,359	0,068	32,7	0,1176	0,0093	0,1083	0,3079	66,24	130,3	0,99	1,730	1,453
0,56	22,7	198	0,306	0,053	25,6	0,0993	0,0156	0,0847	0,3926	66,27	196,5	0,75	1,873	1,195
0,48	18,7	172	0,266	0,040	20,7	0,0809	0,0197	0,0611	0,4537	59,0	255,5	0,585	2,023	1,005
0,40	15,6	152	0,235	0,031	17,2	0,0678	0,0245	0,0433	0,4970	50,34	305,8	0,514	2,188	0,958
0,32	13,1	138	0,213	0,020	14,4	0,0523	0,0272	0,0251	0,5221	34,86	340,7	0,440	2,378	0,888
0,24	11,0	125	0,193	0,020	12,0	0,0522	0,0333	0,0189	0,5410	31,5	372,2	0,440	2,612	0,977
0,16	9,1	110	0,170	0,023	10,1	0,0672	0,0370	0,0302	0,5712	59,8	432,0	0,400	2,923	0,994
0,08	7,1	95	0,157	0,023	8,1	0,0764	0,0640	0,0124	0,5836	30,9	462,6	0,525	3,322	1,482

superficies acumuladas de adsorción ( $S_{cum}^{ADS}$ ), y desorción ( $S_{cum}^{DES}$ ) del sólido objeto de estudio. Según esto, se toma el siguiente criterio.

a.- Poros "Slit-Shapped"

$$S_{cum}^{DES} = S_{BET} \quad S_{cum}^{ADS} < S_{BET}$$

b.- Poros cilíndricos o "ink-bottle"

$$S_{cum}^{ADS} = S_{BET} \quad S_{cum}^{DES} > S_{BET}$$

II.- Analizando la forma del ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción.

Este criterio fué formulado por DeBoer (152), el cual divide los ciclos de histéresis en 5 tipos fundamentales, como ya se vió anteriormente.

Basándonos en las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, se ha procedido al cálculo del tamaño y distribución de poros, adoptando como base de computación el modelo de poros cilíndricos, por las razones anteriormente apuntadas.

En las tablas VIII, IX y X se indican los cálculos realizados para su exacta determinación, a partir de la rama de desorción, para los diferentes sistemas.

Las columnas que aparecen en las tablas poseen el siguiente significado.

- (1).- Presiones relativas correspondientes al radio de poro seleccionado.
- (2).- Radio de poro. En el dominio de presiones relativas se han tomado pequeñas variaciones del radio de poro para lograr una representación correcta.

- (3).- Volumen de nitrógeno adsorbido, en condiciones normales, calculado a partir de la rama de desorción.
- (4) - Volumen de nitrógeno en estado líquido adsorbido por el sistema poroso. Se obtiene multiplicando los valores de la columna anterior por el factor de conversión,  $f = 0,001547$ , que nos suministra dichos valores en mililitros.
- (5).- Volumen de líquido desorbido entre cada dos valores consecutivos de la presión relativa contenidos en la columna (1).
- (6).- Valores del radio medio de poro tomados de los datos suministrados por De Boer y col. - (152)
- (7).- Producto  $-\Delta v \times R$  - de los valores contenidos en las columnas (5) y (14).
- (8).- Producto  $c \times \Delta t \times R \times \{Sp \times 10^{-4}$  de las magnitudes correspondientes a las columnas (12) y (15).
- (9).- Diferencia entre los valores contenidos en las columnas (7) y (8). La sustracción del factor de corrección  $c \times R \times \Delta t \times \{Sp \times 10^{-4}$ , no es necesaria para  $r_p > 223 \text{ \AA}$ , valor a partir del cual coinciden las cifras de las columnas (7) y (8).
- (10).- Volumen acumulado de poros ( $\sum V_p$ ) obtenido por adiciones sucesivas de los términos de la columna (9).
- (11).- Area de los poros que poseen  $r_p$  dado. Se obtiene mediante la expresión.

$$S = \frac{2.V_p . 10^{-4}}{r_p} \quad 3 - 15$$

- (12).- Superficies acumuladas de poros, calculadas por repetidas adiciones de los valores de la columna (11).
- (13).- Incremento de la capa monomolecular adsorbida por el sólido.
- (14).- Valores de la constante R, determinados por la expresión:

$$R = \frac{\bar{r}_p^2}{(\bar{r}_k \quad t)^2} \quad 3 - 16$$

donde  $\bar{r}_k$  es el radio medio de la ecuación de Kelvin.



$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \gamma V \cos \alpha}{\bar{r}_k RT}$$

3 - 17

$\bar{r}_k$  es el radio medio deducido de la expresión  $\bar{r}_p = \bar{r}_k + 2t$

t es el espesor de la capa multimolecular adsorbida.

(15).- Contiene los productos  $C \times c \times \Delta t \times R$ , seleccionados como valor de  $c = 0,85$

(16).- Valores de  $\Delta V_p / \Delta r_p$ , utilizados en la representación diferencial de los volúmenes de poros.

Cada término  $\Delta V_p$  y  $\Delta r_p$  se obtiene por diferencia entre dos términos consecutivos de las columnas (10) y (2), - respectivamente.

1.- DISTRIBUCION DE POROS DE LOS SISTEMAS DE  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  - (obtenidos a microescala).

En la figuras 20, 21 y 22 se muestran las curvas características de distribución de poros de los sistemas sintetizados por el mismo procedimiento, pero con cantidades variables de ortofosfato de aluminio.

Se observa que, a medida que aumenta la concentración de ortofosfato en la mezcla, las estructuras porosas de los sistemas se van diferenciando más.

A bajas concentraciones de ortofosfato de aluminio, la distribución porosa del sistema es similar a la que presenta la sílice utilizada como soporte. A medida que crece la proporción de ortofosfato de aluminio, la estructura microporosa del soporte va desapareciendo, aumentando simultáneamente la proporción de poros de mayor radio.

Cuando la composición de ortofosfato de aluminio es grande (sistemas F122, F132) las curvas de distribución de poros con similares a la del ortofosfato de aluminio puro sintetizado en las mismas condiciones que éstos, habiendo desaparecido ya la estruc

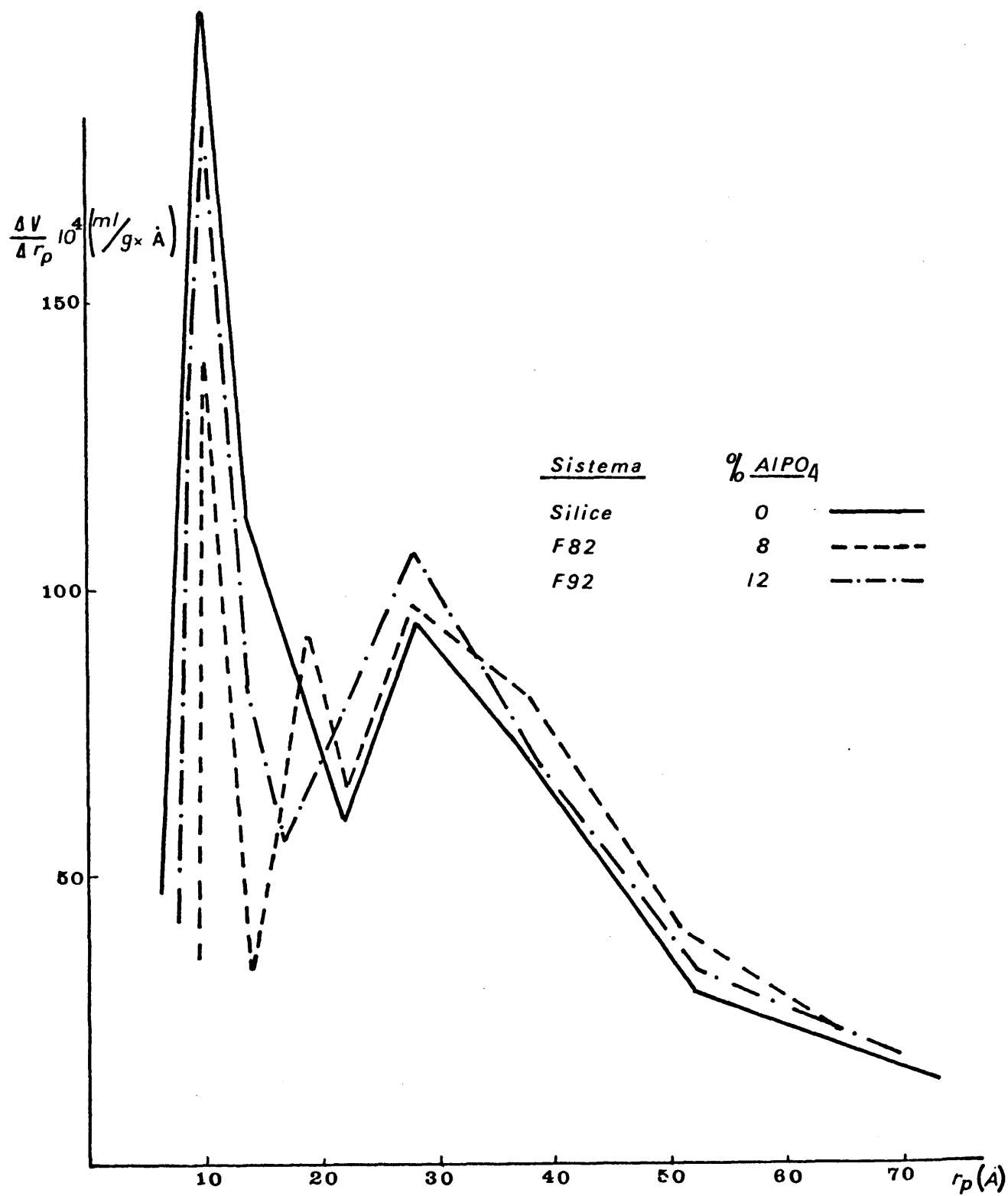


Fig. 20

Variación del sistema poroso con la cantidad de  $\text{AlPO}_4$  presente

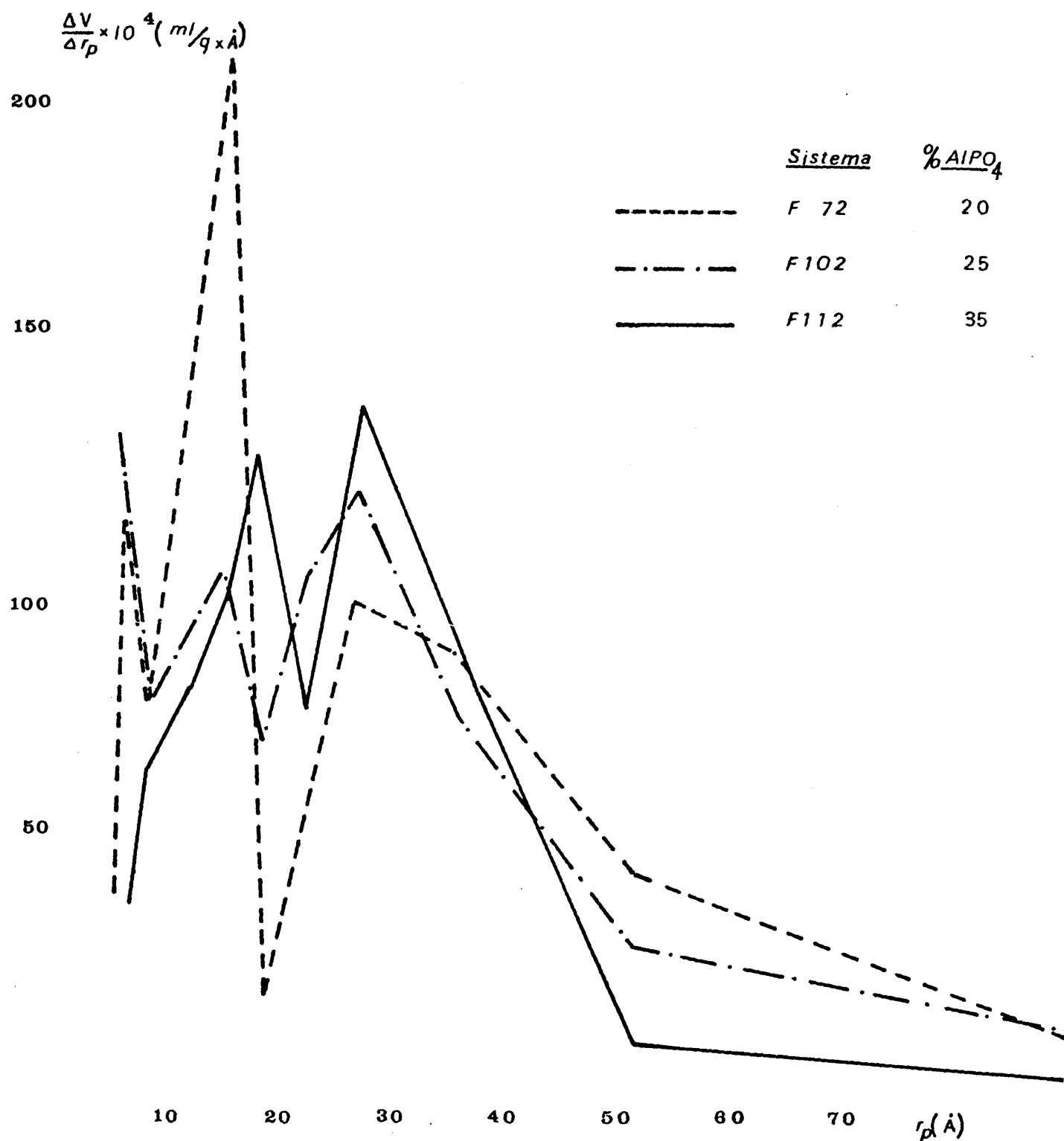


Fig.21 -- Variación del sistema poroso con la cantidad de AlPO<sub>4</sub> presente

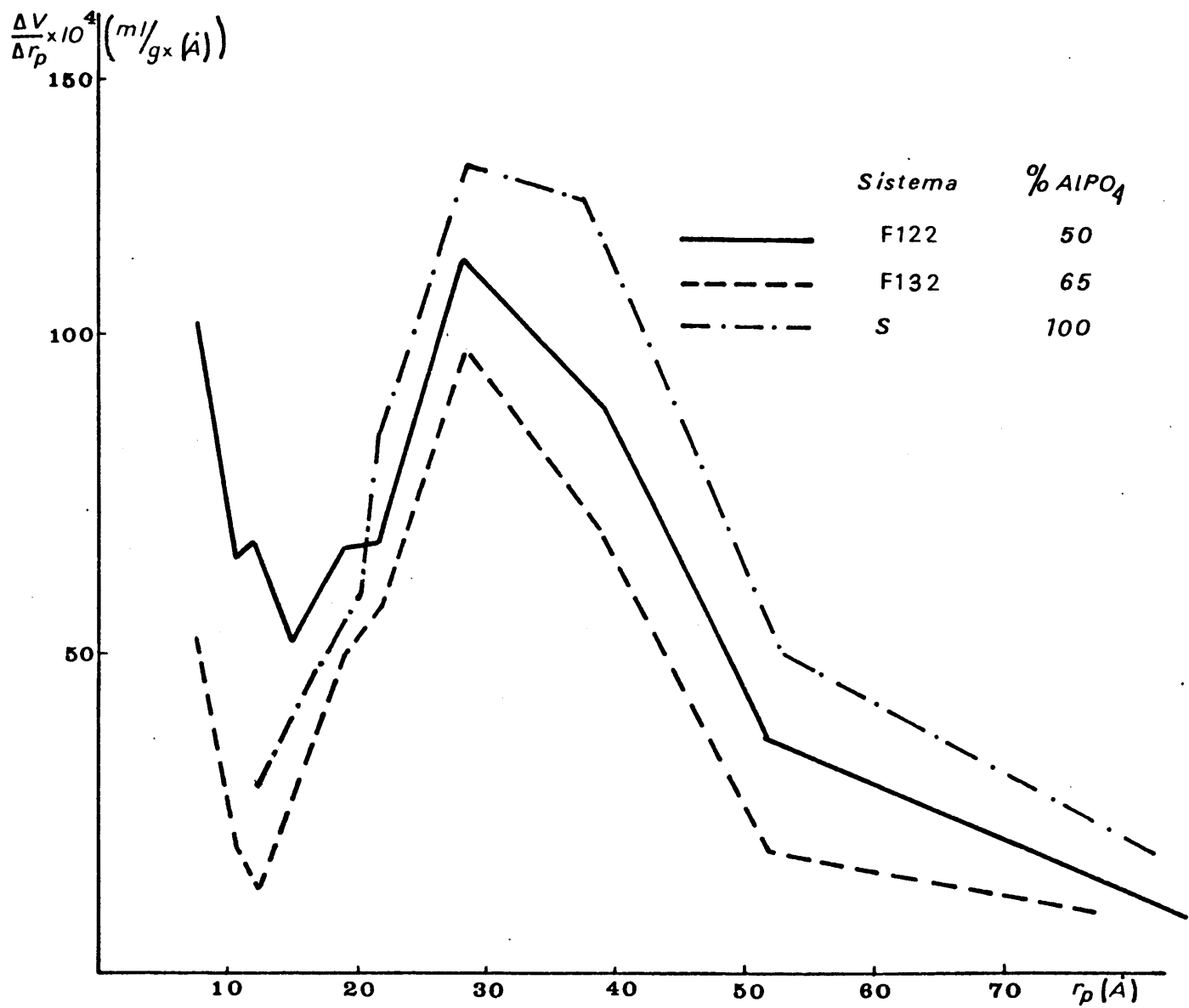


Fig.22

Variación del sistema poroso con la cantidad de AlPO<sub>4</sub> presente

Así pues, la deposición del fosfato de aluminio sobre la sílice en los catalizadores sintetizados en medio amoniacal únicamente se hace sobre toda la superficie, a altas concentraciones de ortofosfato de aluminio ( $50\% \text{AlPO}_4$ ), sin embargo, a baja concentración de éste, ya se manifiesta su presencia en el sistema, afectando sensiblemente a la estructura microporosa del soporte.

Este comportamiento del ortofosfato de aluminio al ser depositado sobre sílice es el que cabría esperar, en base al isomorfismo estructural que poseen ambas especies, pudiendo establecerse un paralelismo evidente entre sus formas cristalinas. (132).

De alguna manera el soporte influye sobre la estructura de las primeras capas de ortofosfato de aluminio depositadas, diluyéndose ésta influencia a medida que crece la cantidad de ortofosfato depositado. (153).

## 2.- DISTRIBUCION DE POROS DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ (obtención a macroescala).

En las figuras 23, 24, 25, 26 y 27 se muestran las curvas de distribución de poros de los sistemas F72, P2, PM2, E y EL, respectivamente, sintetizados en cantidades mayores que en los ensayos anteriores. Puede observarse que no se aprecian unas diferencias sensibles en los sistemas porosos, aún cuando han sido sintetizados en medios esencialmente distintos - F72 en medio amoniacal y P2, PM2, E y EL en medios oxiránicos -, manteniendo constante en todos ellos la proporción de ortofosfato de aluminio. Se observa, además, que excepto el sistema denominado E, el resto posee un sistema poroso muy similar, con poros comprendidos entre  $15 \text{ \AA}$  y  $50 \text{ \AA}$ , siendo la población máxima, en todos los casos, los poros de  $18 \text{ \AA}$  y  $28 \text{ \AA}$ , respectivamente.

La disminución de la microporosidad en el sistema E, respecto del sistema EL - obtenido de forma similar pero lavado con alcohol isopropílico - se explica por la presencia de carbón de-

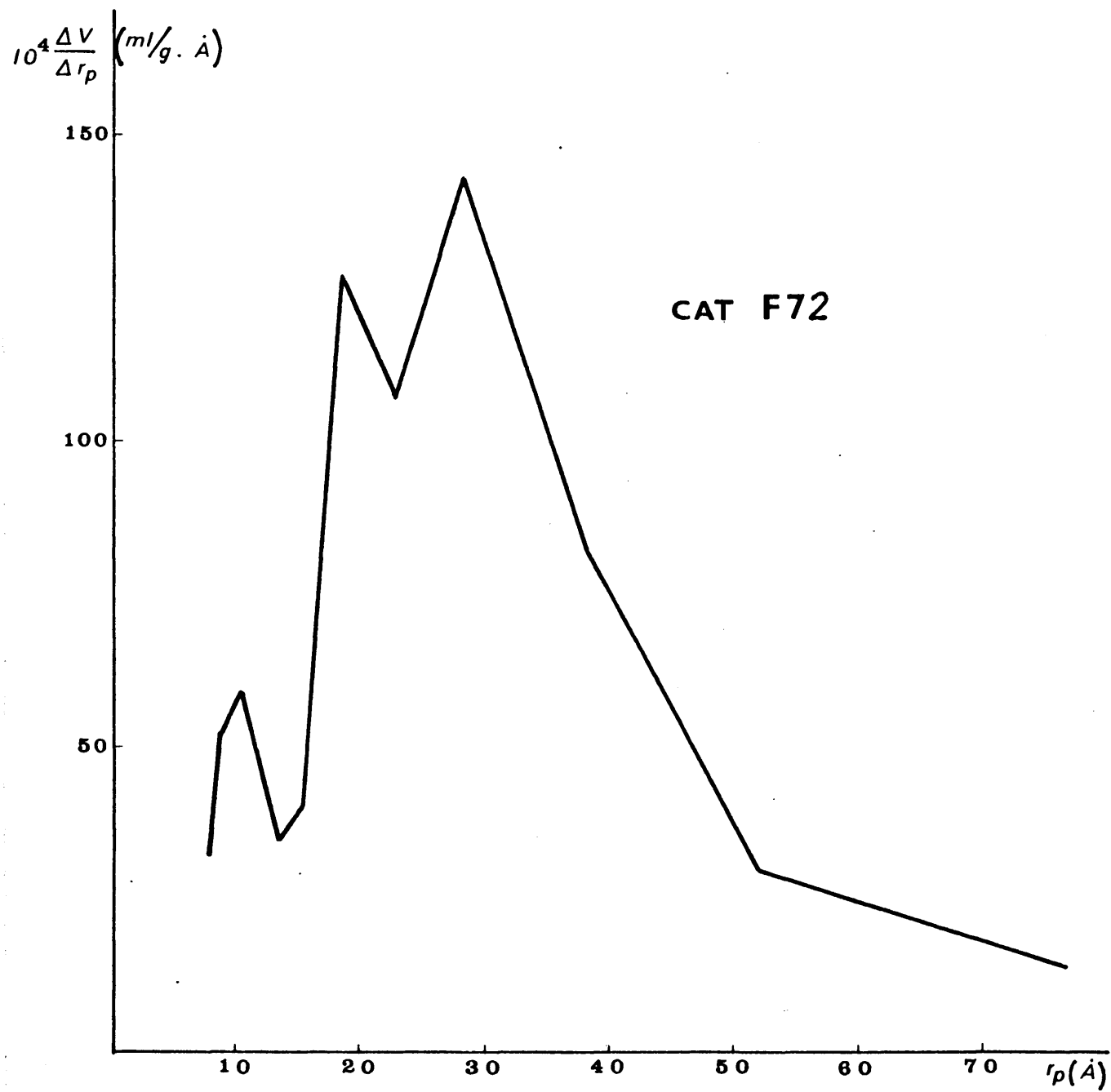


Fig.23.-Curva de distribución de poros. Cat.F72

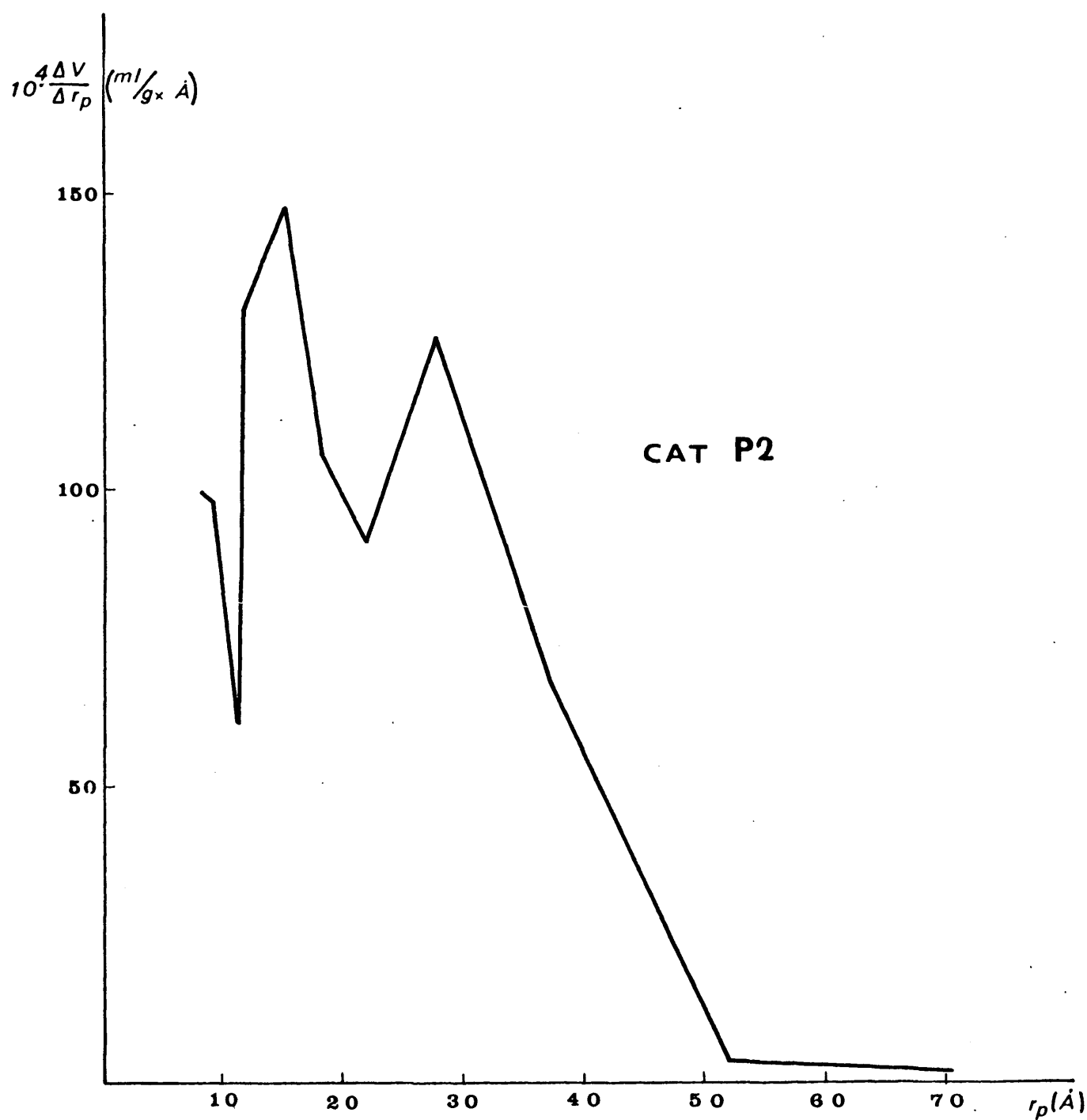


Fig. 24 .-Curva de distribución de poros del catalizador P2.

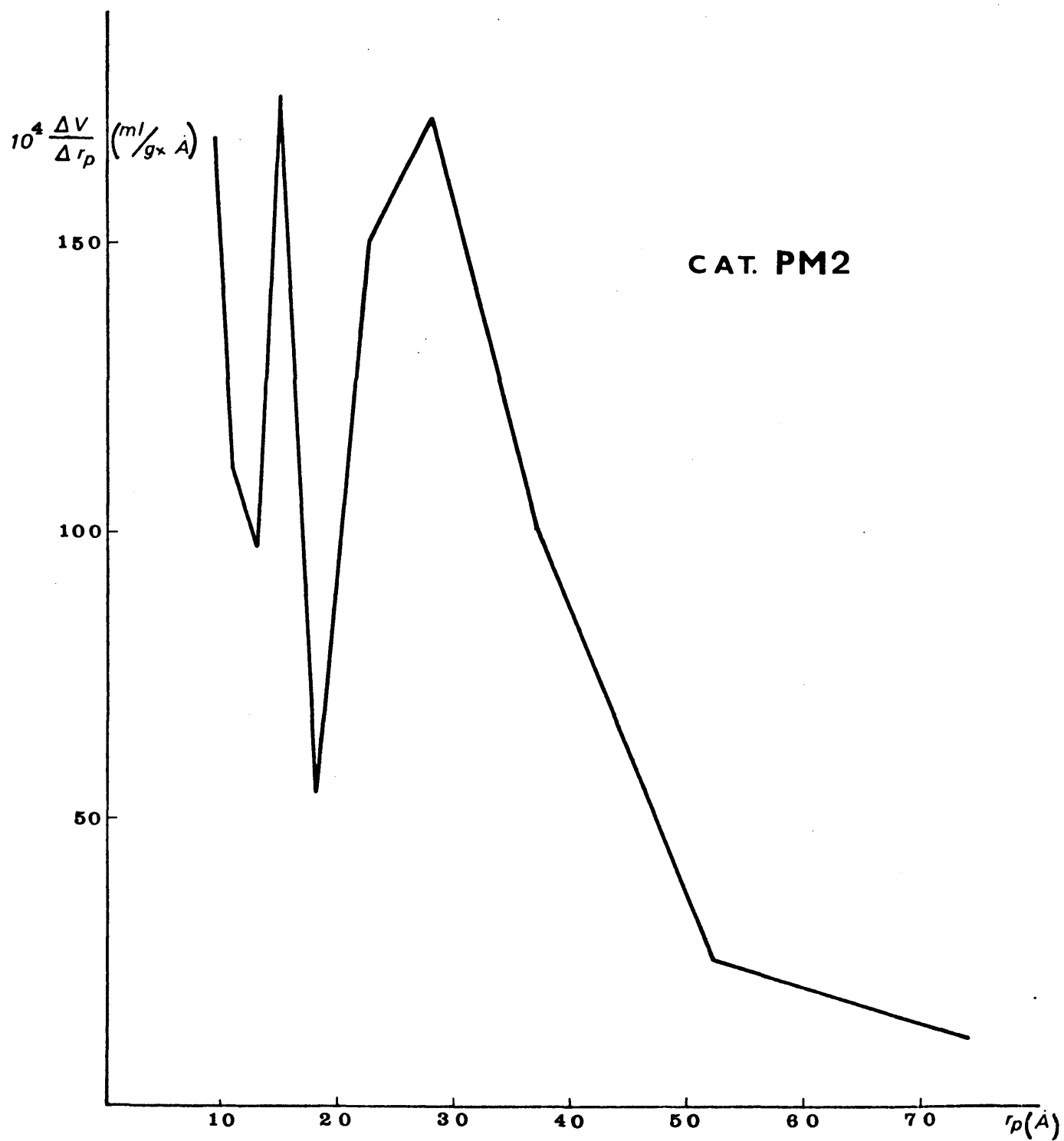


Fig.25.-Curva de distribución de poros del catalizador PM2



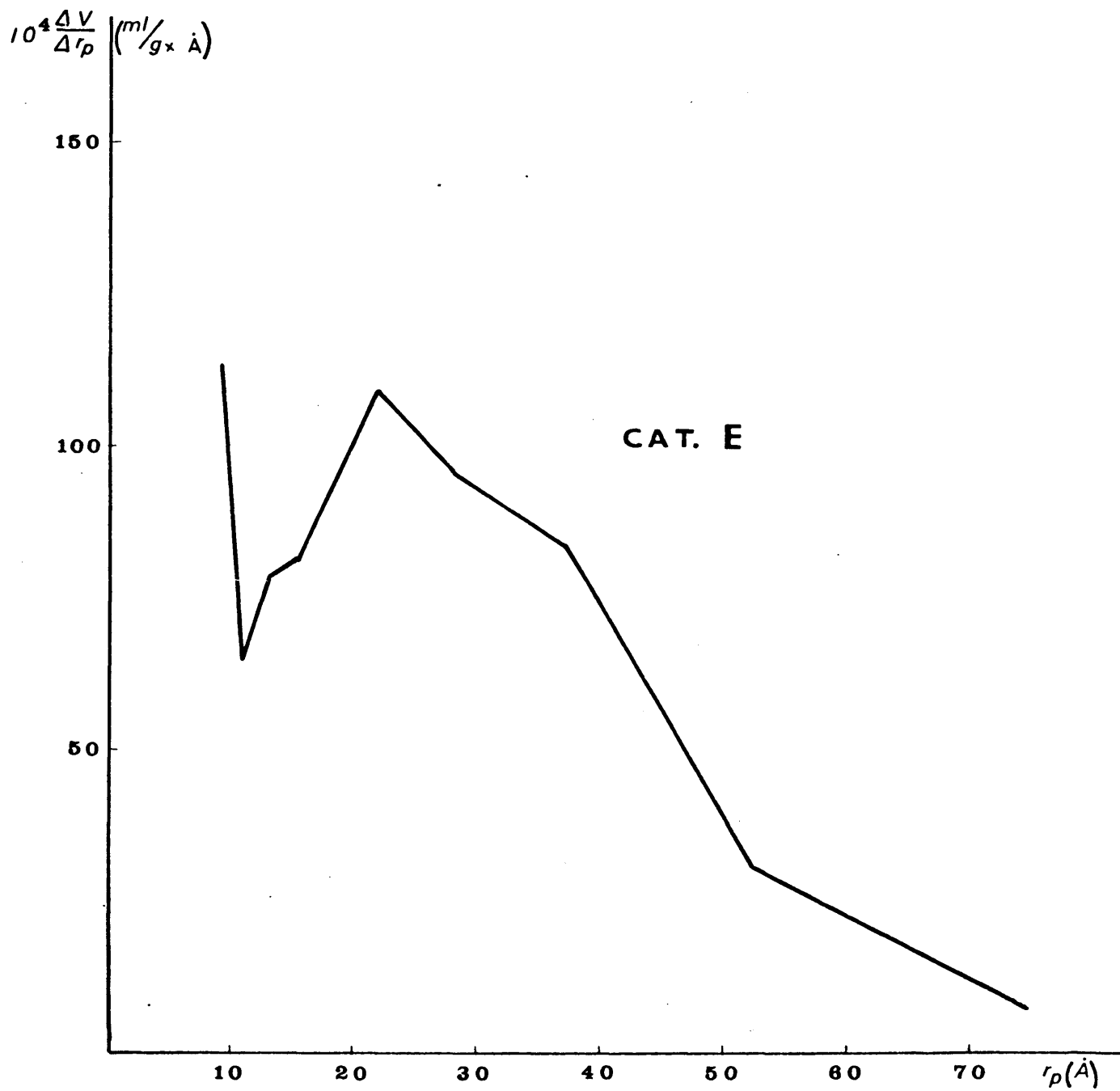


Fig. 26.- Curva de distribución de poros del catalizador E.

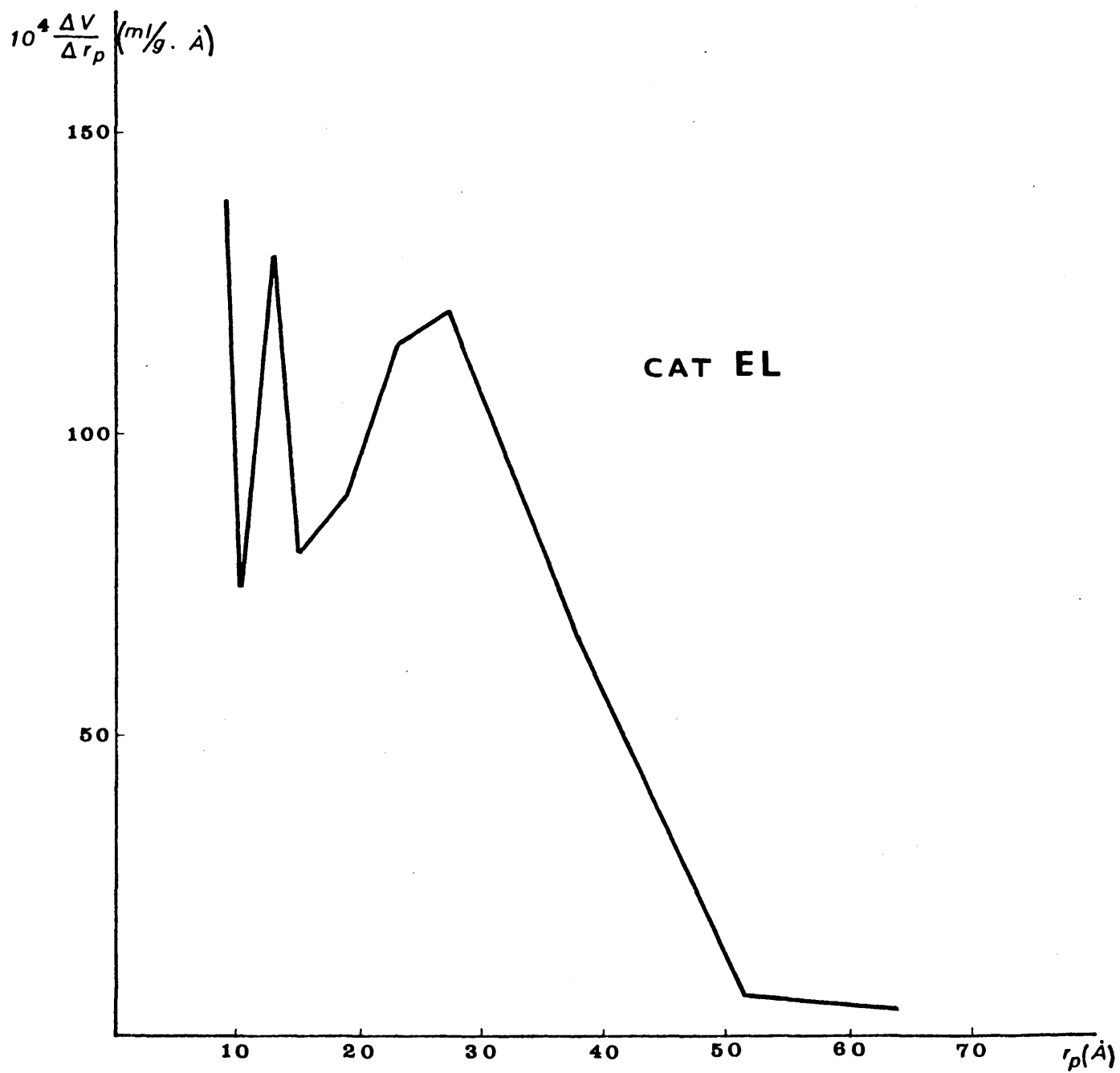


Fig.27.- Curva de distribución de poros del catalizador EL

positado en él irreversiblemente al someterlo a calcinación; fenómeno que no se observa en ninguno de los demás sistemas - estudiados.

A la vista de los resultados obtenidos podemos decir que los medios oxiránicos no introducen diferencias apreciables en la distribución y tamaño de poros de los diferentes sistemas sin tetizados.

### 3.- INFLUENCIA DEL TIEMPO DE CALCINACION EN LA ESTRUCTURA POROSA DEL SISTEMA.

Para ver la influencia de la temperatura de calcinación en las propiedades del sólido se ha sometido al soporte a calcinación a  $650^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ . durante tres horas. La elección de ésta temperatura como temperatura de calcinación de todos los sistemas sintetizados se debe a que en las reacciones de craqueo que se estudiarán más adelante se va a llegar a temperaturas próximas a  $650^{\circ}\text{C}$ , temperatura utilizada, por otra parte, en procesos de regeneración de carbón depositado.

Las propiedades texturales del soporte, antes y después de la calcinación se dan en la fig. 28

Puede observarse que la S. esp. aumenta al someterlo a calcinación, variando la estructura porosa, al aumentar la población de poros mayores, a expensas de los de menor tamaño. El volumen de poros, por el contrario, permanece inalterable antes y después de la calcinación.

De la misma manera se ha sometido al sistema F72 a 4 calcinaciones sucesivas a  $650^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ . durante tres horas cada una, cal culándose las propiedades texturales del sistema después de ca da calcinación. Los resultados obtenidos se dan en la fig. 29.

Se observa que tanto la S. esp. como el volumen acumulado de - poro del sistema apenas varían con las calcinaciones sucesivas; la estructura porosa, en cambio, si sufre variaciones, aprecián

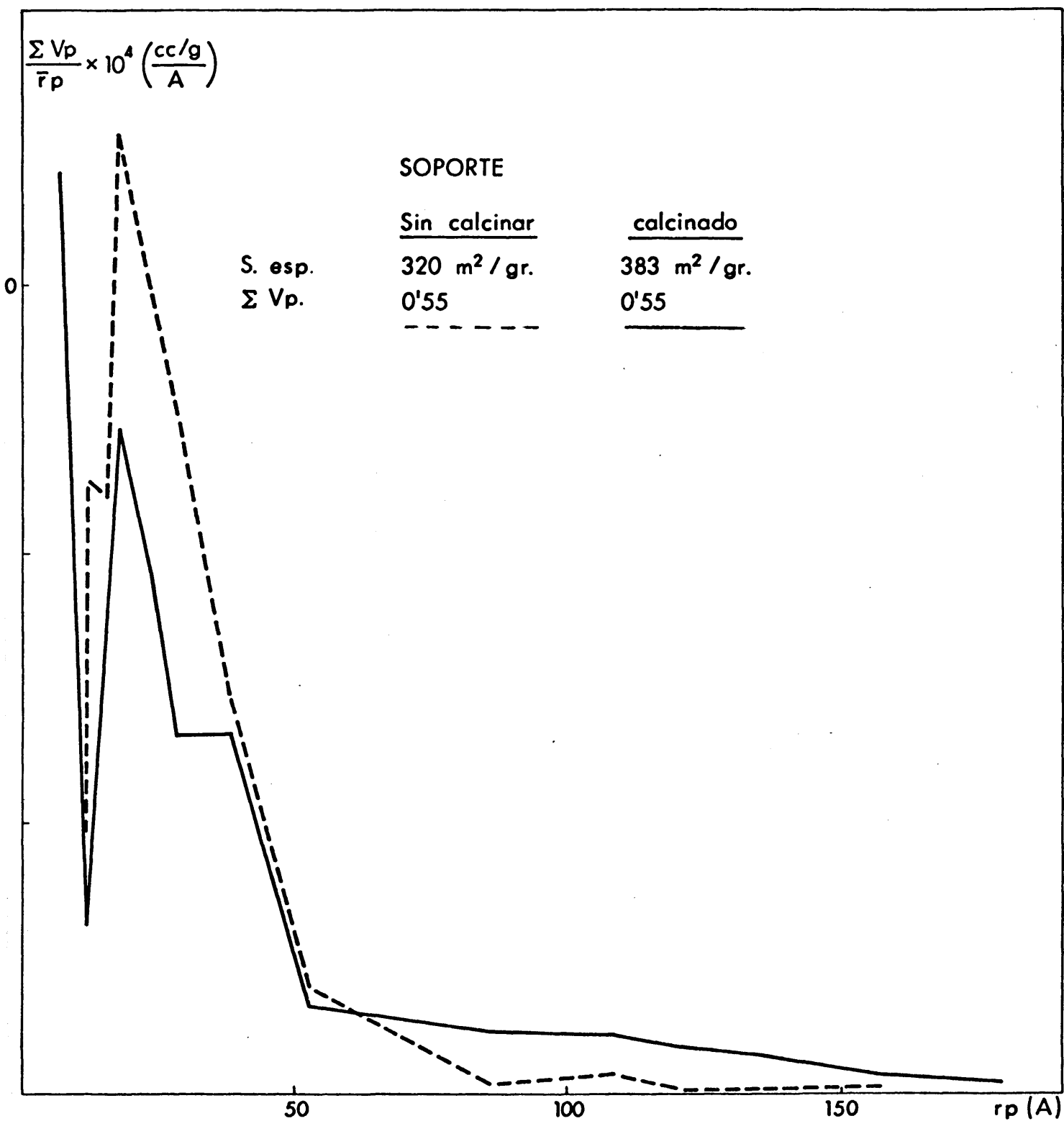


Fig. 28 .- Variación de la estructura porosa del soporte(sílice) con la calcinación.

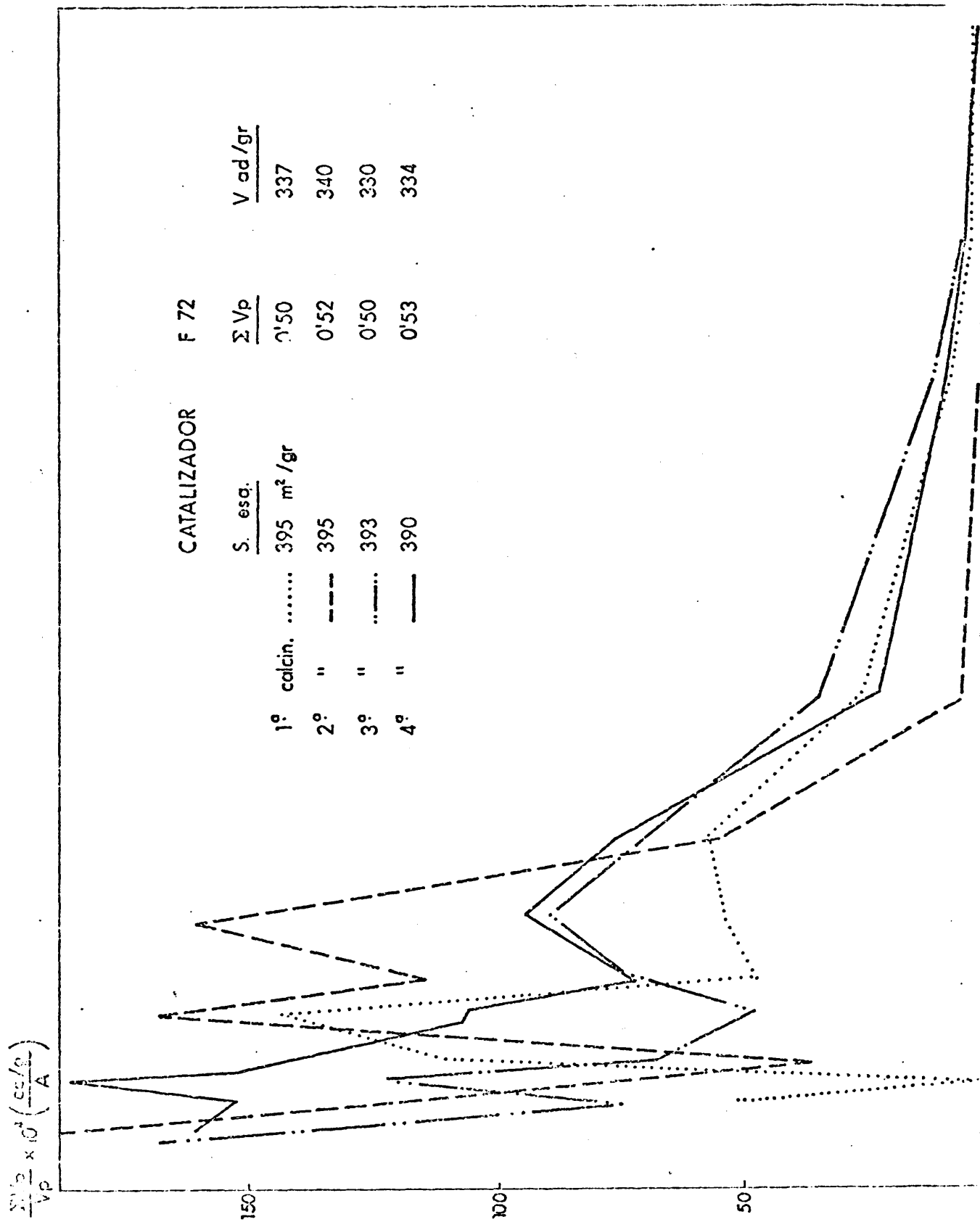


Fig. 29 .- Variación del sistema poroso con el tiempo de calcinación.

que a medida que aumenta el tiempo de calcinación, el sistema se va poblando de poros de mayor radio a expensas de los de menor tamaño.

Este fenómeno observado es el que cabría esperar a la vista de los fenómenos de sinterización observados por Kiselev (154) en estudios sobre sílices porosas y Alarios en ortofosfatos de aluminio (155).



### III.- ACIDEZ DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$





El análisis de los productos obtenidos en determinadas reacciones catalizadas por compuestos sólidos ha llevado a la introducción del concepto de "acidez superficial" de éstos sólidos. Por otra parte, si se precisa de una descripción completa de la superficie del catalizador, es necesario el conocimiento de una serie de características relacionadas con la acidez: acidez total, fuerza ácida y densidad (nº de centros ácidos por unidad de área del sólido) de centros ácidos y naturaleza Brönsted o Lewis, de los mismos. El conocimiento de estas características ácidas no siempre resulta fácil debido al hecho de no existir, muchas veces, una conexión clara entre las mismas y ser preciso, por otra parte, recurrir a técnicas diversas y sofisticadas para su determinación. De una u otra forma, la mayoría de las veces no se llega a un conocimiento exhaustivo de la acidez del sólido objeto de estudio.

Walling (156) define la fuerza ácida de un centro, en un sólido, como la capacidad que posee el mismo para transformar una base adsorbida, en su ácido conjugado. Según se produzca ésta transformación por transferencia de un protón desde la superficie sólida a la molécula adsorbida - centro ácido de Brönsted - o mediante la transferencia de un par electrónico de la molécula adsorbida a la superficie - centro ácido de Lewis - la fuerza ácida puede expresarse mediante las siguientes expresiones debidas a Hammett.

$$H_o = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad 4 - 1$$

$$H_o = pK_a + \log \frac{[B]}{[AB]} \quad 4 - 2$$

donde  $K_a$  es la constante de equilibrio de disociación del ácido y  $[B]$ ,  $[BH^+]$  y  $[AB]$ , las concentraciones de la base, su ácido conjugado y la del producto formado por adsorción de la base so

Existe una gran cantidad de procedimientos para la determinación, tanto de la fuerza ácida como del número de centros ácidos de sólidos: procedimientos basados en la adsorción de indicadores coloreados (157), calorimétricos (158), técnicas de intercambio Deuterico - Hidrógeno (159), valoración en medios no acuosos (109), adsorción de vapores básicos (160), grado de conversión en determinadas reacciones (161) etc, etc.

Estos métodos conducen, muchas veces, a resultados satisfactorios. No obstante, en algunos casos, los resultados obtenidos por un determinado procedimiento pueden conducir a interpretaciones que se prestan a confusión (162), siendo por ello conveniente, para tener una información más real, recurrir a varios de estos métodos.

En la parte teórica de ésta Memoria se han recogido las observaciones de diversos autores acerca de las grandes variaciones que se producen en la superficie de un compuesto sólido por los tratamientos térmicos a que se somete a éste, de forma que, a cada temperatura, el sólido exhibe una topografía propia y un tipo y distribución peculiar de centros ácidos. Por ésta causa entre los métodos anteriormente mencionados, quizá sean los más interesantes aquellos que permiten conocer las características del sólido a temperaturas próximas la de reacción. Existen ejemplos, en la bibliografía, en que se demuestra claramente que - con la temperatura puede variar el tipo de centros ácidos de un sólido (163) (164). Así, Peri (162), en estudios realizados sobre  $\text{AlPO}_4$  observa la variación de la densidad y naturaleza de los centros ácidos, demostrando que el compuesto, a temperaturas inferiores a  $400^\circ\text{C}$ . posee predominantemente centros de Brönsted; entre  $400^\circ$  y  $600^\circ\text{C}$ . los centros de Brönsted y Lewis coexisten - en proporciones variables, mientras que a  $800^\circ\text{C}$ . son los centros de tipo Lewis los que predominan.

Extrapolar los resultados obtenidos en unas determinadas condiciones a otras condiciones de reacción determinadas, puede con-

ducir a conclusiones erróneas. De una u otra forma, ni las técnicas de valoración clásica, ni las más recientes instrumentales o aquellas basadas en envenenamiento o desactivación han - logrado elucidar de forma definitiva "el problema de la acidez" de los sólidos utilizados como catalizadores de contacto, que sigue siendo uno de los grandes enigmas de la Catálisis.



#### FUNDAMENTOS TEORICOS.

Este método está basado en la propiedad que tienen los centros ácidos de la superficie del sólido, de adsorber sustancias básicas. Si la sustancia adsorbida es un indicador ácido - base, presentará distinta coloración cuando está adsorbida sobre el centro ácido (forma ácida del indicador) que cuando no lo está (forma básica del indicador). La adición de una base de  $\text{pK}_a$  superior que el del indicador desplazará a éste de la superficie del sólido, con lo cual el indicador pasa a la forma básica y experimentando, por tanto, un cambio de color. La cantidad necesaria de base para inducir el cambio de color en el indicador nos proporciona una medida de los centros ácidos presentes en el sólido.

De ésta forma podemos valorar aquellos centros ácidos cuya acidez sea mayor que el  $\text{pK}_a$  del indicador.

Las posibilidades del método son amplias, pues, mediante el empleo de indicadores de distinto  $\text{pK}_a$  permite conocer la distribución de centros ácidos del sólido; ésta apreciación será tanto mejor cuanto más próximos sean los  $\text{pK}_a$  de los indicadores - utilizados.

No obstante, el método presenta una serie de errores inherentes a la propia metodología. Matzuzaki y col. (165), han estudiado los efectos de algunas variables sobre el resultado de - la valoración. Han podido observar que la cantidad de indicador añadida afecta al resultado solamente si es inferior a una cantidad mínima dada. Con frecuencia, algunos indicadores empleados no son aptos para la medida de la acidez protónica o tienen dos puntos finales que hacen impropio el valor asignado al  $\text{pK}_a$ .

Otras variables que influyen en el método es el tiempo de valoración que afecta solamente si es menor a 50 horas, así como -

error en la valoración es la presencia de trazas de agua en el medio, que modifican la acidez de los catalizadores:

a.- Reactivos utilizados.

Se ha utilizado como base valorante n-butilamina, de la casa Merck, destilada sobre hidróxido potásico para eliminar las posibles trazas de agua, que conducirían a error. Su concentración ha sido 0,0405 N, en benceno rigurosamente anhidro.

b.- Indicadores.

Se han utilizado los indicadores de Hammett contenidos en la tabla XI. Los indicadores, antes de ser empleados, se recrystalizaron en alcohol hasta punto de fusión constante. Ninguno de los catalizadores utilizados ha sido valorable, de forma apreciable con indicadores de  $pK_a = 1$ .

---

TABLA XI

Indicadores utilizados en la determinación de la fuerza ácida de los centros de los catalizadores.

<u>INDICADORES</u>	<u>pKa</u>	<u>FORMA ACIDA</u>	<u>FORMA BASICA</u>
p - Dimetilaminoazobenceno	2,80	Roja	Amarilla pálida
p - Aminoazobenceno	3,3	Roja	Amarilla pálida
Rojo neutro	6,8	Rojo naranja	incolora

---

c.- Método operatorio.

En un matraz de 20 ml. se introducen las muestras previamente pesadas, una vez secas; se agregan 5 ml. de bence-

no añadió y una o dos gotas del indicador correspondiente. El conjunto se agita mecánicamente durante veinte minutos, tiempo suficiente para que el indicador se adsorba sobre la superficie del sólido.

Se observa entonces la coloración propia de la forma ácida del indicador. Se inicia, seguidamente, la adición de la base valorante en fracciones de 0,05 ml., dejando un intervalo de 15 minutos entre cada adición, manteniendo constantemente la agitación.

El punto final se advierte cuando desaparece completamente el calor ácido de la superficie del catalizador.

#### 1.- VALORACION DE ACIDEZ DE LOS SISTEMAS OBTENIDOS POR COPRECIPITACION DE $\text{SiO}_2$ Y $\text{AlPO}_4$ .

Se ha determinado la acidez de los sistemas obtenidos por coprecipitación, frente a p- dimetilaminoazobenceno, p-aminoazobenceno y rojo neutro, por el procedimiento anteriormente descrito, utilizando en todos los casos una cantidad de muestra muy próxima a 0,1 g. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla XII.

Se observa que los únicos sistemas que poseen una acidez aceptable son los de la serie F1, siendo el sistema F1A, el que presenta unos valores de acidez muy superiores al resto. Los sistemas F1B y F1C, tratados ambos con alcohol isopropílico - el primero lavado y el segundo macerado durante 15 días, respectivamente - presentan una acidez inferior al que no ha sido sometido a dicho tratamiento, el F1A. De la misma manera que sucedía con las propiedades texturales de los sistemas - ver Capítulo II de ésta Memoria - los tratamientos con alcohol isopropílico producen un descenso en la acidez de los sistemas así tratados, siendo mayor éste efecto cuanto mayor es el tiempo de tratamiento.

Los sistemas de las series F2 y F3 tan sólo manifiestan una débil acidez frente a rojo neutro.



El resto de los sistemas obtenidos por coprecipitación de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlPO}_4$ , series F4, F5 y F6, no presentan acidez alguna, debido a que al ser sometidos a calcinación quedan sus centros ácidos bloqueados como consecuencia del carbón depositado irreversiblemente sobre ellos.

La escasa acidez manifestada por estos sistemas, así como las deficientes propiedades texturales observadas - ver capítulo II de esta Memoria - los hacen prácticamente inviables como catalizadores de craqueo.

---

TABLA XII

<u>CAT.</u>	<u>p- dimetilami noazobenceno</u>	<u>p-aminoazo benceno</u>	<u>rojo neutro</u>
F1A	0,52	0,54	1,00
F1B	0,32	0,36	0,49
F1C	0,28	0,32	0,45
F2A	0,00	0,00	0,40
F2B	0,00	0,00	0,39
F2C	0,00	0,00	0,26
F3A	0,00	0,00	0,10
F3B	0,00	0,00	0,30
F3C	0,00	0,00	0,20

---

## 2.- VALORACION DE LA ACIDEZ DE LOS SISTEMAS OBTENIDOS POR DEPOSICION DE $\text{AlPO}_4$ SOBRE $\text{SiO}_2$ .

Se ha determinado la acidez de los sistemas sintetizados por deposición de ortofosfato de aluminio sobre gel de sílice, con el fin de observar la influencia de las variables introducidas en el procedimiento de síntesis, sobre la acidez del sistema.

tenido en ortofosfato.

Se ha determinado la acidez de los sistemas de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , obtenidos por deposición de  $\text{AlPO}_4$  en  $\text{SiO}_2$ , variando el porcentaje de  $\text{AlPO}_4$  en la mezcla final. Los resultados se dan en la tabla XIII.

TABLA XIII

Relación entre acidez total (frente a p-dimetilaminoazobenceno) y el contenido en  $\text{AlPO}_4$ , en sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ .

<u>CATALIZADOR</u>	<u>% <math>\text{AlPO}_4</math></u>	<u>acidez (meq./g.)</u>
Sílice	0	0,01
F 82	8	0,15
F 92	12,5	0,22
F102	25	0,36
F112	35	0,38
F122	50	0,38
F132	65	0,56
F142	90	0,58
$\text{AlPO}_4$ (S)	100	0,54

Representando los datos de la tabla anterior - acidez frente a composición en ortofosfato de aluminio - se obtiene la gráfica que aparece en la figura 30.

Puede observarse que la acidez del sistema varía, al principio, linealmente, con la composición en ortofosfato de aluminio. A partir de un valor, (20% en  $\text{AlPO}_4$ ), la acidez del sistema permanece constante al incrementarse la cantidad de ortofosfato, de aluminio presente aumentando, finalmente, a altas concentraciones de ortofosfato.

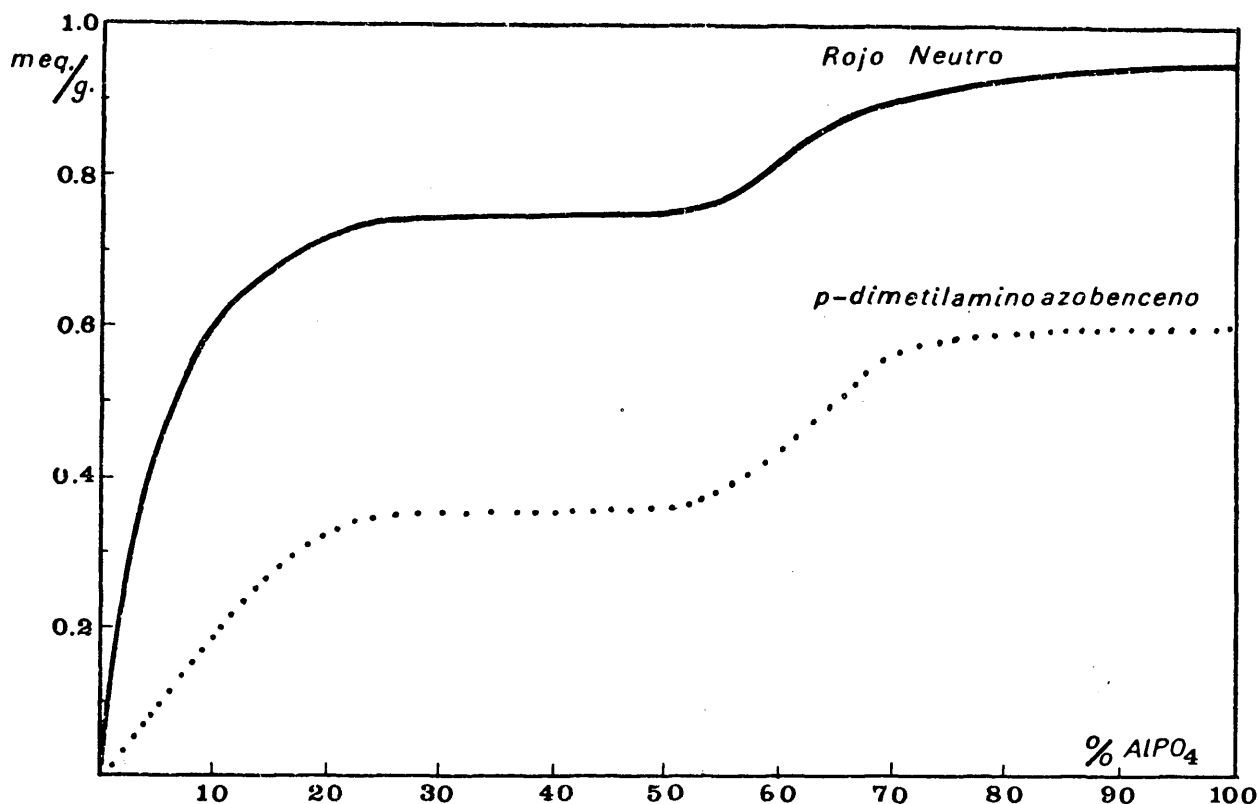


Fig.30 .- Variación de la acidez de los sistemas de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  con la cantidad de ortofosfato de aluminio presente.

En definitiva, la curva presenta dos "mesetas", correspondientes a porcentajes entre 20 y 50 - 55% y 70 - 100% de ortofosfato, - respectivamente. Asimismo se presentan dos "estados de tránsito": entre 0 - 20% y 55 - 70% de ortofosfato, respectivamente.

Si matizamos más, y de forma semejante a lo que sucede con las - propiedades texturales, en el intervalo 0 - 20% de ortofosfato, la acidez varía linealmente con la proporción de éste. Entre 20 y 50% de ortofosfato, desde el punto de vista de acidez, se ha - formado un sistema  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  estable. A partir del 50% vuelve a crecer linealmente la acidez al depositarse el ortofosfato sobre el sistema anterior y, a partir del 70 - 75% de ortofosfato la - acidez del sistema es debida, prácticamente, al ortofosfato, lo - que justifica que en el intervalo 70 -100 permanezca constante e igual a la del ortofosfato puro, tanto frente a rojo neutro como

frente a p-dimetilaminoazobenceno.

La forma de éstas curvas nos ha hecho pensar que pudiera estar relacionada con la existencia de volúmenes de poros, cuyo radio permitiera el acceso a la n-butilamina, utilizada como agente valorante de la acidez. En la fig. 31 se representa el volumen acumulado de poros de la sílice pura y de diferentes sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , con proporción variable de ortofosfato. Por otra parte, en la figura 32 se representan las distribuciones de las poblaciones de poros correspondientes a radios de 15, 28, 40 y 52 Å, en función del tanto por ciento de ortofosfato de los sistemas.

El hábito de la curva correspondiente a radios de 15 Å es irregular, de forma muy diferente a la obtenida para la distribución de acidez comentada. Por el contrario, la correspondiente a poros de radio medio 28 Å es prácticamente idéntica a la que representa la acidez frente al tanto por ciento de ortofosfato de los sistemas, con peldaños estables en el intervalo 20 - 50 y 75 - 100% de ortofosfato de aluminio.

La curva correspondiente a radio de poros de 40 Å, aún conserva una forma muy aproximada a la anterior y, finalmente, la de 52 Å se aparta bastante. En definitiva parece ser que es en la población de poros de radio 28 Å, donde se encuentran los centros ácidos (frente a rojo neutro y p-dimetilaminoazobenceno) a los que tiene acceso y retención suficiente la n-butilamina, utilizada como base valorante.

Téngase en cuenta que la dimensión máxima de ésta amina, obtenida a escala de Pauling, es de 8,15 Å, lo que está de acuerdo con el radio de poros a los que puede acceder y estabilizarse fácilmente.

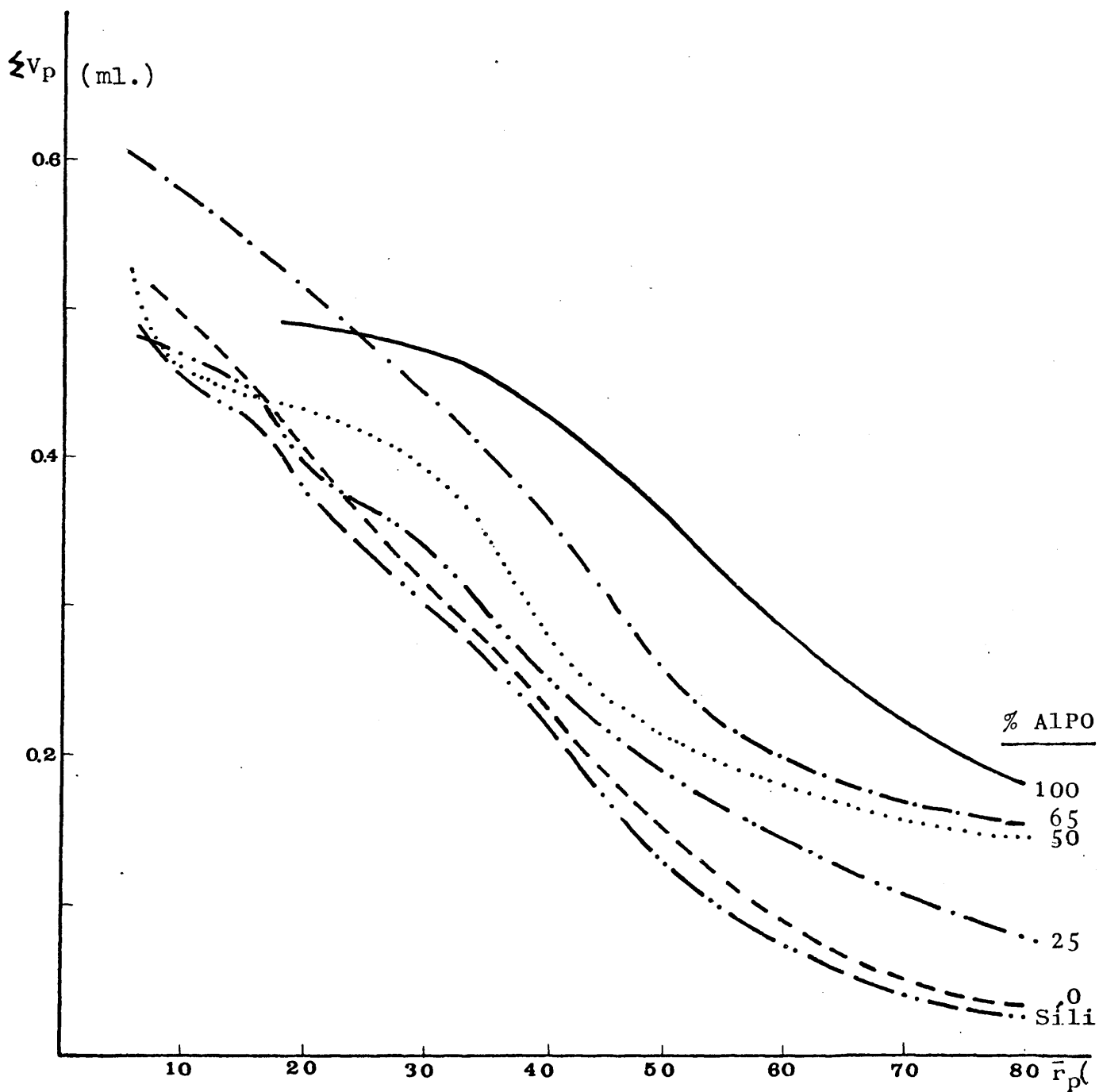


Fig. 31 .- Curvas de volumen acumulado de poros de los sistemas de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  , sintetizados en medio amoniacal (microescala)

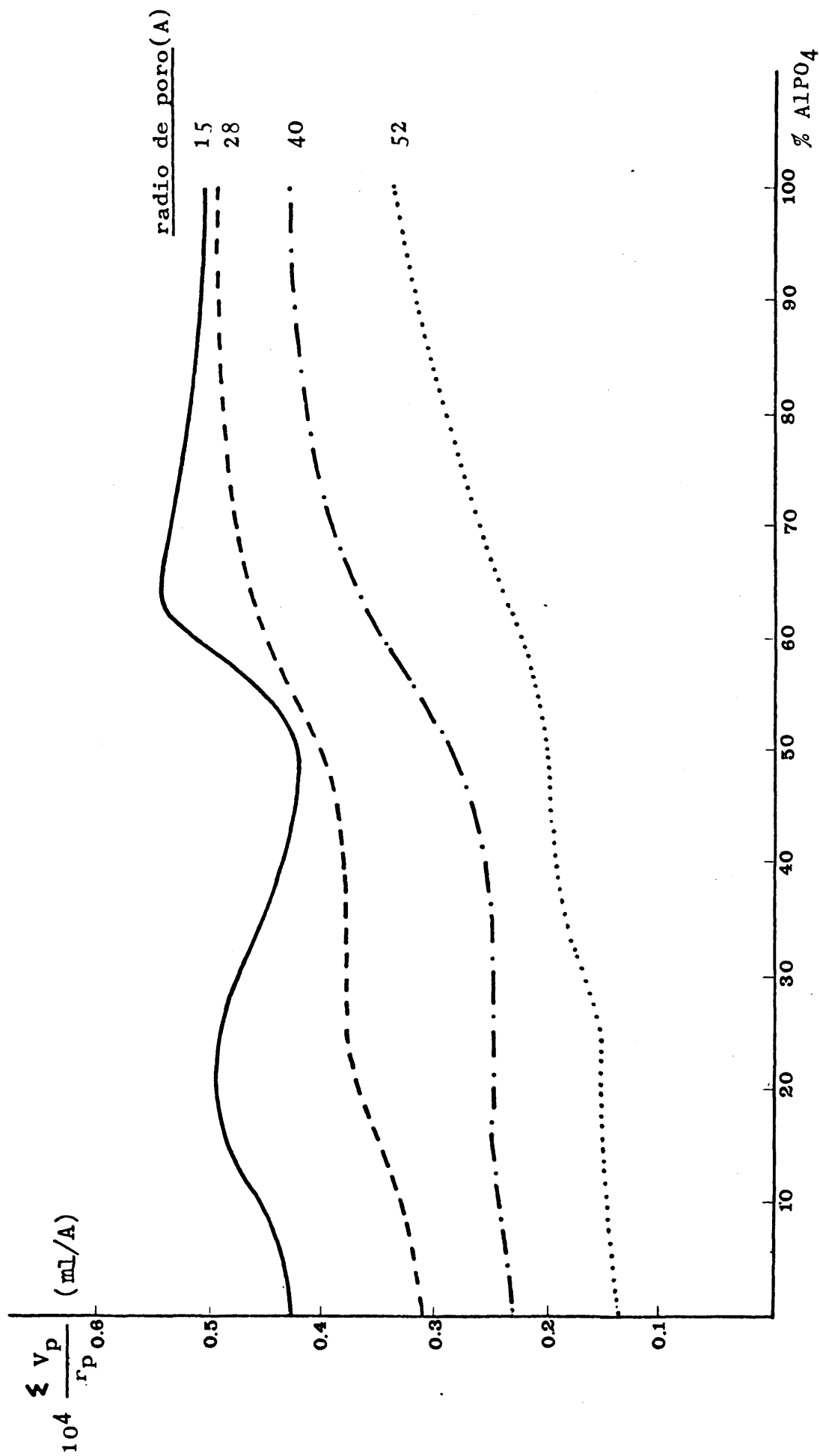


Fig.32 .--Población de poros según la composición de ortofosfato de aluminio en el sistema

b.- Variación de la acidez de los sistemas por el tratamiento químico.

Se ha determinado la acidez total de los sistemas obtenidos por deposición de ortofosfato de aluminio sobre sílice y que han sido sometidos a tratamientos químicos diferentes (ver capítulo 2). Los resultados obtenidos se dan en la tabla XIV.

---

TABLA XIV

Acidez total, frente a p-dimetilaminoazobenceno, de los diferentes sistemas sometidos a diferentes tratamientos.

---

<u>SISTEMA</u>	<u>Acidez total (meq./g.)</u>
F71	0,40
F72	0,35
F73	0,42
F74	0,37
F76	0,31
F81	0,25
F82	0,15
F84	0,20
F86	0,25
F87	0,17
F91	0,25
F92	0,22
F94	0,39
F97	0,25
Soporte	0,00

---

En ésta tabla puede apreciarse que de forma semejante a lo que sucedía con la superficie específica, el tratamiento con ácido - ortofosfórico - series 4 y 5 - da origen a sistemas con valores discrepantes de acidez. Por el contrario, el tratamiento con --

Cl H húmedo - serie 6 - no produce alteraciones apreciables en la misma.

Por otra parte, se han determinado las modificaciones sufridas en la acidez de los sistemas  $\text{AlPO}_4/\text{SiO}_2$ , por adición de cantidades variables de urea añadidas a la masa de reacción, en la síntesis de los mismos, con el fin de modificar su sistema poroso. Los resultados obtenidos aparecen recogidos en la tabla XV.

---

TABLA XV

Acidez total, frente a p-dimetilaminoazobenceno, de los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  obtenidos en presencia de urea.

---

<u>SISTEMA</u>	<u>% UREA PRESENTE</u>	<u>ACIDEZ (meq./g.)</u>
U 51	5	0,28
U 52	5	0,27
U101	10	0,26
U102	10	0,29
U251	25	0,24
U252	25	0,28

---

Se observa que los sistemas así obtenidos, no poseen valores de acidez total más elevados que los de aquellos que han sido sintetizados en ausencia de urea; tampoco han visto reducida su acidez, como era de esperar, a primera vista, teniendo en cuenta - que la urea por descomposición térmica da lugar a amoniaco.

De la misma manera en todos los sistemas anteriormente estudiados el tratamiento con alcohol isopropílico no mejora la acidez de los sistemas; por el contrario, los sistemas así tratados, - en general presentan unos valores de acidez menor que los que - no han sido tratados.



c.- Variación de la acidez de los sistemas, según la composición química del medio en que se obtiene.

Asimismo, se han determinado también los valores de acidez total de los sistemas obtenidos en medios oxiránicos, en amoniacales y en medios mezcla de los dos anteriores. Los resultados obtenidos se dan en la tabla XVI.

TABLA XVI

Acidez los sistemas  $\text{AlPO}_4/\text{SiO}_2$ , obtenidos en diferentes medios frente a p-dimetilaminoazobenceno.

<u>SISTEMA</u>	<u>ACIDEZ (meq./g.)</u>
E	0,30
EL	0,33
P2	0,19
PM2	0,25
PN2	0,43
F72	0,35

Puede observarse que los sistemas obtenidos en medios oxiránicos - E, EL, P2 y PM2 - poseen menor acidez que el obtenido en medio amoniacal, F72, siendo más ácidos los obtenidos en medio de óxido de etileno, E y EL, que los obtenidos en medio de óxido de propileno, P2 y PM2. El sistema PN2, obtenido por precipitación con amoniaco en presencia de óxido de propileno es el que presenta mayor acidez.

d.- Variación de la acidez de los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , según la cantidad de muestra sintetizada.

De todos los sistemas sintetizados se seleccionaron aquéllos que en los ensayos realizados manifestaron tener más propiedades tex

turales y de acidez óptimas para ser utilizados como catalizadores de craqueo. Para el conocimiento de éstas magnitudes se sintetizaron unos diez gramos de cada sistema. Una vez elegidos los sistemas que serían objeto de estudios posteriores - F72, P2, E y EL - se sintetizaron 400 gramos de cada uno de ellos, cantidad suficiente para realizar los estudios previstos.

Una vez sintetizados estos sistemas en la cantidad señalada anteriormente, se determinó su acidez por el método Benesi. Los resultados obtenidos se dan en la tabla XVII.

---

TABLA XVII

Acidez, en meq./g., determinada por el método Benesi de los sistemas seleccionados como óptimos.

---

<u>Sistema</u>	<u>p-Dimetilaminoazobenceno</u>	<u>p-aminoazobenceno</u>	<u>rojo neutro</u>
F72	0,32	0,32	0,70
P2	0,16	0,19	0,72
PM2	0,25	0,25	0,69
E	0,27	0,27	0,47
EL	0,25	0,25	0,59

---

De igual forma que sucede con las propiedades texturales características, los valores de la acidez varían ligeramente con la cantidad de sistema obtenido, disminuyendo algo con el aumento de aquella. Esto, que está relacionado con el mayor o menor grado de homogenización de la mezcla de reacción, nos ha llevado, a escala de laboratorio, a obtener un determinado sistema en pequeñas muestras.

La valoración con vapores básicos de los centros ácidos de un catalizador sólido, se basa en la interacción gas-sólido que, en principio, puede ser de dos tipos: física y química, dependiendo de la naturaleza del sólido, y del adsorbato y de la temperatura a la que se realiza la adsorción.

Desde el punto de vista de la valoración, la adsorción física no suministra información acerca de la acidez, ya que es consecuencia de la interacción débil en multicapa, adsorbato-centro ácido, en la que se ponen en juego fuerzas del tipo Van der Waals. Se trata, pues, de un fenómeno eminentemente físico.

En la adsorción química, por el contrario, se crea un enlace covalente único entre el adsorbato y el centro activo. Según Langmuir (138), la adsorción química se realiza en monocapa, produciéndose un único tipo de interacción centro adsorbato. El volumen de gas adsorbido, se relaciona con la presión de adsorción por la conocida ecuación.

$$P/V = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad 4 - 3$$

donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión P;  $V_m$ , el volumen adsorbido en monocapa, y b, una constante característica de cada sistema, relacionada con las velocidades de adsorción del gas sobre el sólido.

Con frecuencia, el proceso de adsorción de un gas a temperatura y presión constante puede describirse por la ecuación de Elovich (166), que relaciona la variación de la cantidad de gas adsorbido con el tiempo que ha durado la adsorción, por la ecuación:

$$dq/dt = a \cdot e^{-\alpha q \cdot t} \quad 4 - 4$$

cuya expresión integrada es

$$q = \frac{1}{\alpha} \ln t + A \quad 4 - 5$$

siendo  $q$ , la cantidad de gas adsorbida en el tiempo  $t$ ;  $a$ , una constante preexponencial que podría ser considerada como la velocidad inicial de adsorción;  $\alpha$ , una constante característica de cada sistema, y  $A$ , una constante de integración.

La ecuación de Elövích, empírica, presenta el inconveniente de que en ella la significación física de las constantes  $A$  y no aparece suficientemente clara.

Sin embargo, cualquiera de las dos ecuaciones comentadas pueden describir, en principio, el proceso de adsorción química de sustancias sobre la superficie de un sólido.

Resulta muy difícil trazar un límite entre las adsorciones física y química. Realmente se puede pasar, sin solución de continuidad, de una a la otra, de forma semejante a lo que sucede con los diferentes tipos de enlace.

### III.3.I.- VALORACION CON $\text{NH}_3$ GASEOSO.

La valoración de centros ácidos de sólidos con amoníaco gaseoso presenta grandes ventajas frente al empleo de otros vapores básicos. Entre estas ventajas podemos citar:

- 1.- Posee una fuerte basicidad.
- 2.- La valoración con amoníaco, prácticamente no se ve influenciada por el impedimento estérico debido a su pequeño tamaño molecular.  
  
Esto hace que con amoníaco se puedan valorar centros ácidos no accesibles a otras sustancias básicas más voluminosas.
- 3.- No se descompone, incluso a altas temperaturas, con lo que se evitan procesos secundarios. Las aminas, alifáticas o aromáticas, se descomponen a temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$ . (167).

4.- La neutralización de los centros ácidos se realiza molécula a molécula, independientemente del tipo del centro ácido (168).

A pesar de las ventajas enunciadas en la valoración de acidez con  $\text{NH}_3$  gaseoso, la interpretación de resultados es altamente problemática por razones evidentes. El amoníaco puede fisisorberse o quimisorberse sobre el sólido, y, en ciertas ocasiones, condensar en los poros. El resultado, si no se posee capacidad de discriminación entre estas tres posibles formas de interacción amoníaco - sólido, es la obtención de datos no relacionados necesariamente con la acidez y, por consiguiente, inservibles para una correlación cuantitativa con cualquier tipo de actividad catalítica del sólido.

Un primer intento de solución ha consistido en la distinción entre las cantidades adsorbidas reversible e irreversiblemente, definiéndose estos términos en función de las condiciones experimentales. Suele definirse la adsorción irreversible y reversible como las cantidades retenida y desorbida respectivamente, tras desorción a vacío, en condiciones de tiempo y temperatura determinados, después de una adsorción realizada a una presión y tiempo previamente marcados.

Si la fisisorción se debe a fuerzas de tipo físico semejantes a las que se dan en los gases reales, y éstas son débiles, el calor de fisisorción es pequeño y del mismo orden de magnitud que el calor latente de vaporización o sublimación del adsorbato. Esta es una de las principales características de la adsorción física; y que con mayor claridad permite distinguirla de la quimisorción. Mientras que ésta presenta valores experimentales relativamente elevadas, los valores del calor de fisisorción suelen ser de 5 - 12 K cal./mol.

Otra característica diferencial entre la quimisorción y -

la fisisorción se encuentra en la velocidad de los procesos. En principio, la fisisorción es un proceso más rápido al no requerir energía de activación, caso que sí sucede en la quimisorción.

Finalmente, mientras que en la fisisorción las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido, deben presentar una estructura muy semejante a las del gas adsorbido, en la quimisorción debe haberse producido una modificación en la estructura molecular del adsorbato por haberse formado enlaces químicos primarios entre éste y el adsorbente.

En la valoración de acidez de compuestos sólidos por quimisorción de vapores básicos, suelen utilizarse amoníaco, aminas, dióxido de carbono, etc, y, en general, vapores en los que se pone de manifiesto estas características diferenciales de fisisorción y quimisorción.

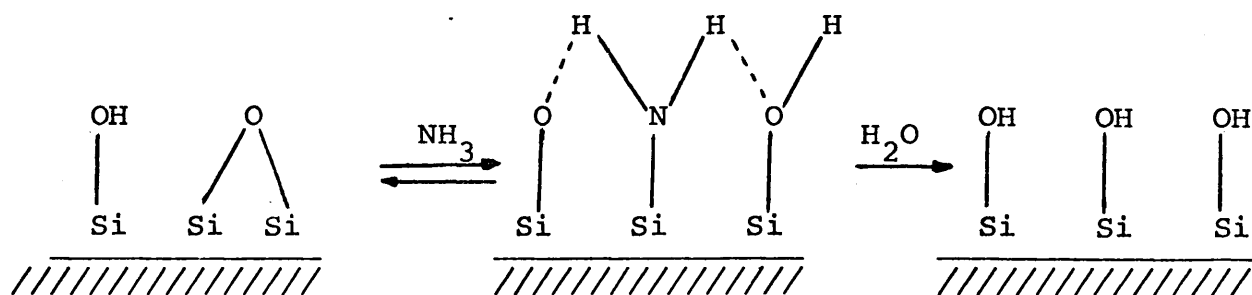
Otro intento de solución al problema es el estudio espectroscópico de las formas adsorbidas del amoníaco, que permite identificar las diversas formas de quimisorción, pero dada la imprecisión cuantitativa de éste tipo de estudios, no constituye, hasta el momento un procedimiento exacto de medida de acidez. El tipo de especies adsorbidas producidas por el amoníaco depende de la temperatura a la que se realiza la adsorción y de la estructura superficial del sólido.

Las formas más frecuentes en que se encuentra el amoníaco adsorbido son  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2$  y  $\text{NH}$ , identificadas todas ellas - por las frecuencias características de vibración, tensión y deformación del enlace N-H en cada caso (169,170)

Low (169), en estudios realizados sobre adsorción de amoníaco en sílice carente de acidez, ha observado que la adsorción química es prácticamente nula.

No obstante puede producirse una débil quimisorción sobre - algunos centros de características muy especiales, con formación de las especies  $\text{NH}_2$  y  $\text{OH}$ .

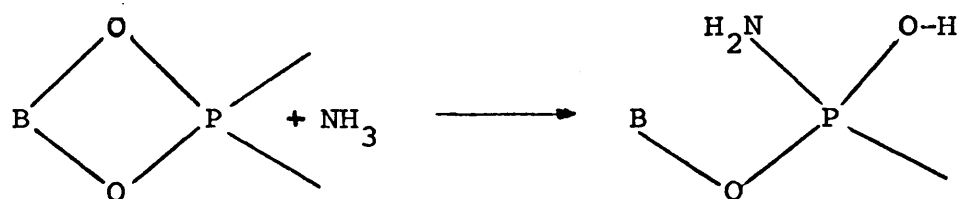
La existencia de estas especies se justifica por la presencia de puentes siloxano en la superficie del sólido.

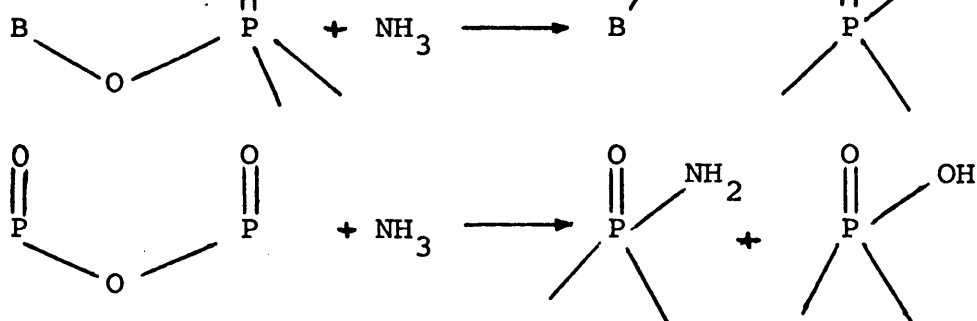


Cuando el amoníaco se adsorbe según éste esquema, el número de grupos hidroxilo superficiales aumenta, fenómeno que ha sido observado en determinados sólidos (171).

Las especies  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NH}_3$  se han identificado claramente en los espectros de adsorción de amoníaco sobre sílice, sílice - alúmina y en otros óxidos de diferente composición, y corresponden a la adsorción de amoníaco sobre un centro de Brönsted o Lewis, respectivamente. La intensidad de las bandas  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NH}_3$  dependen del pretratamiento térmico a que se ha sometido a la muestra antes de la adsorción (170).

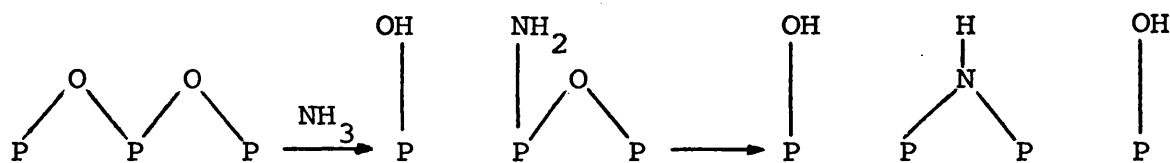
Las formas en las que el amoniaco se adsorbe con disociación -  $\text{NH}_2$  y  $\text{NH}$  - han sido estudiadas por Moffat (171) en la adsorción de amoníaco sobre ortofosfato de boro. Este autor justifica la formación de estas especies mediante los esquemas siguientes:



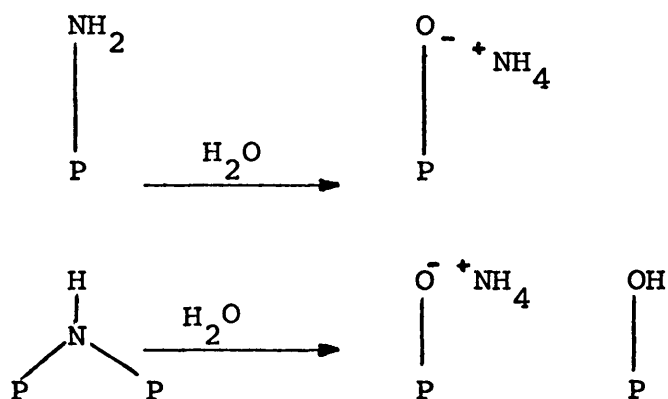


Cuando el sólido se somete a la acción de amoníaco gaseoso, se observa que el número de grupos hidroxilos en la superficie aumenta.

Low y Rama Murthy (172) en estudios realizados sobre el sistema  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ , proponen un esquema general para justificar éste hecho, en el que participan una serie de especies detectadas por espectroscopía infrarroja, de acuerdo con sus vibraciones normales.

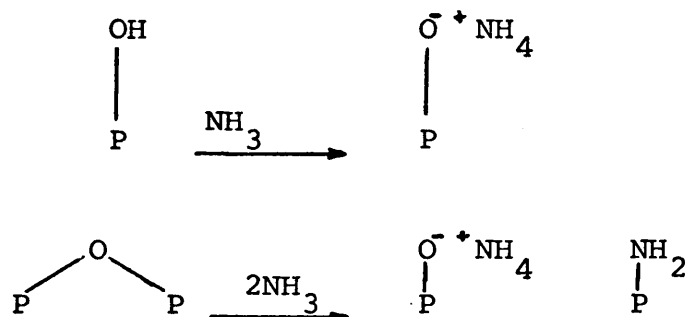


La hidrólisis de los grupos  $\text{P}-\text{NH}_2$  y  $\text{P}-\text{NH}-\text{P}$  conduce a la formación de iones  $\text{NH}_4^+$ .





La presencia de iones  $\text{NH}_4^+$  se podría justificar por la reacción de los grupos POH con el amoníaco o por ruptura de los puntos POP según el siguiente esquema:



Tales reacciones implican un movimiento relativamente fácil de los átomos de hidrógeno desde el sólido a la molécula de  $\text{NH}_3$  adsorbida.

En sólidos totalmente deuterados se ha observado que la banda - de SiO-H va aumentando a medida que la adsorción de amoníaco - progresa y, simultáneamente, las bandas SiO-D y PO-D decrecen.

Se da, por tanto, la transferencia de un protón desde los grupos hidroxilados - virtuales centros de Brönsted - hacia la base adsorbida.

La problemática de la valoración de la acidez en sólidos porosos por adsorción de amoníaco, estriba, precisamente, en la imprecisión de la determinación cuantitativa de las especies adsorbidas.

1.- METODO EXPERIMENTAL.

El dispositivo experimental utilizado en la determinación de la acidez de los sistemas sílice/ortofosfato de aluminio es el mismo que el empleado para la construcción de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno que aparece en la fig. 1, variando únicamente la forma del bulbo del portamuestras que para estas determinaciones se diseñó en forma cilíndrica.

El portamuestras se encuentra inmerso en el interior de un horno acoplado a un regulador automático de temperatura. Un termopar, permite conocer en todo momento la temperatura a la que se encuentra la muestra.

El amoníaco utilizado en todas las experiencias fué de alta pureza y carente totalmente de agua.

En todas las determinaciones las muestras fueron desgasificadas a la temperatura ambiente durante ocho horas.

a.- Determinación del volumen muerto.

Se determinó de forma idéntica a la efectuada para las isotermas de adsorción-desorción, realizándose igualmente con Helio purísimo.

En primer lugar se procedió a evacuar las líneas conectando el sistema de vacío. Seguidamente se introduce el portamuestras en el interior del horno hasta una altura de 3 cm. por encima del bulbo (ésta altura se mantendrá en todas las experiencias). Cuando la temperatura del horno es la conveniente se procede a ir introduciendo cantidades conocidas de helio, mediante el adecuado manejo de las llaves correspondientes, leyendo la presión alcanzada por el gas.

El volumen muerto, volumen de gas (en C.N) que en las condiciones de operación produce una presión de 1.000 mm. Hg en el tubo portamuestras, expresada en ml., viene expresado por:

$$V_d = \frac{V}{0,001 P.}$$

4 - 6

Como ejemplo de la recogida y tabulación de datos, se indican a continuación los obtenidos para una temperatura de 400°C. - con el catalizador.

---

<u>Presión (mmHg.)</u>	<u>Pcorregida (mmHg.)</u>	<u>VHe (CN)</u>	<u>Vd (ml.)</u>
153,6	153,0	2,5	14,6
243,6	242,6	3,5	14,4
344,8	343,4	5,0	14,6
471,2	469,3	6,8	14,5

---

Debido a que el gas ocupa un volumen diferente según la temperatura de operación, se procede a la determinación del volumen muerto del aparato para cada temperatura, llegándose a la curva de variación de  $V_d$  con la temperatura, que se muestra en la fig. 33.

La poca variación de  $V_d$ . con la temperatura, es la que cabía - esperar, ya que tan solo una porción del portamuestras se encuentra a la temperatura del horno, manteniéndose el resto de la línea a la temperatura ambiente, no observándose apenas influencia en el volumen ocupado por el gas por efecto de la temperatura a que se encuentra la muestra.

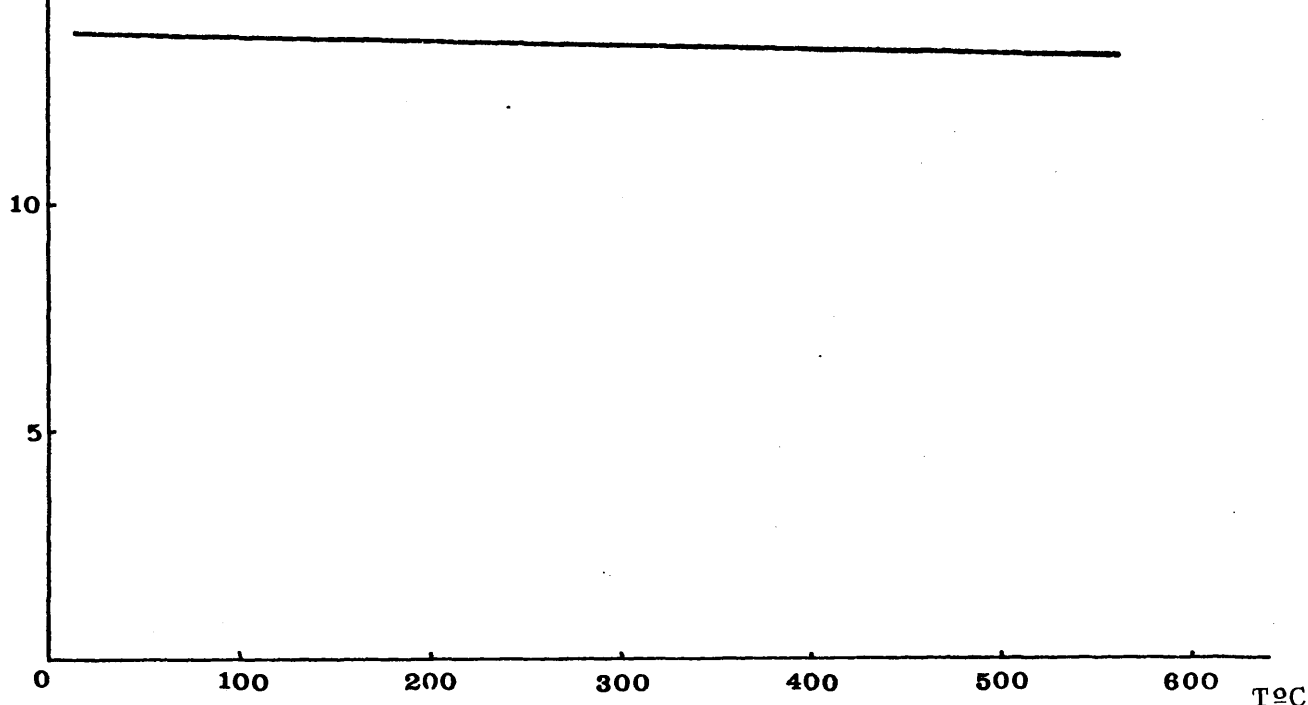


Fig. 33.- Variación de Vd con la temperatura

b.- Descripción de una experiencia.

Una vez desgasificada la muestra durante ocho horas se sitúa el portamuestras en el interior del horno, dejando que se alcance la temperatura a la que se va a realizar la experiencia.

Mediante el manejo de las llaves M, G y F se llena un volumen de amoniaco desde el balón I hasta la bureta. El enrase de ambas ramas de mercurio, de la bureta y del brazo lateral, nos suministra el volumen de amoníaco de partida medido a la presión atmosférica.

A continuación se introduce una cantidad de gas en la bomba "toppler" y de aquí se pasa a la línea del portamuestras. El volumen de gas remanente en la Toppler se revierte a la bureta mediante el adecuado manejo de la llave B. Por fiferencia con el volumen de partida se conoce el volumen de amoníaco introducido en la línea del portamuestras.

El sistema se deja así hasta que la presión en el manó-

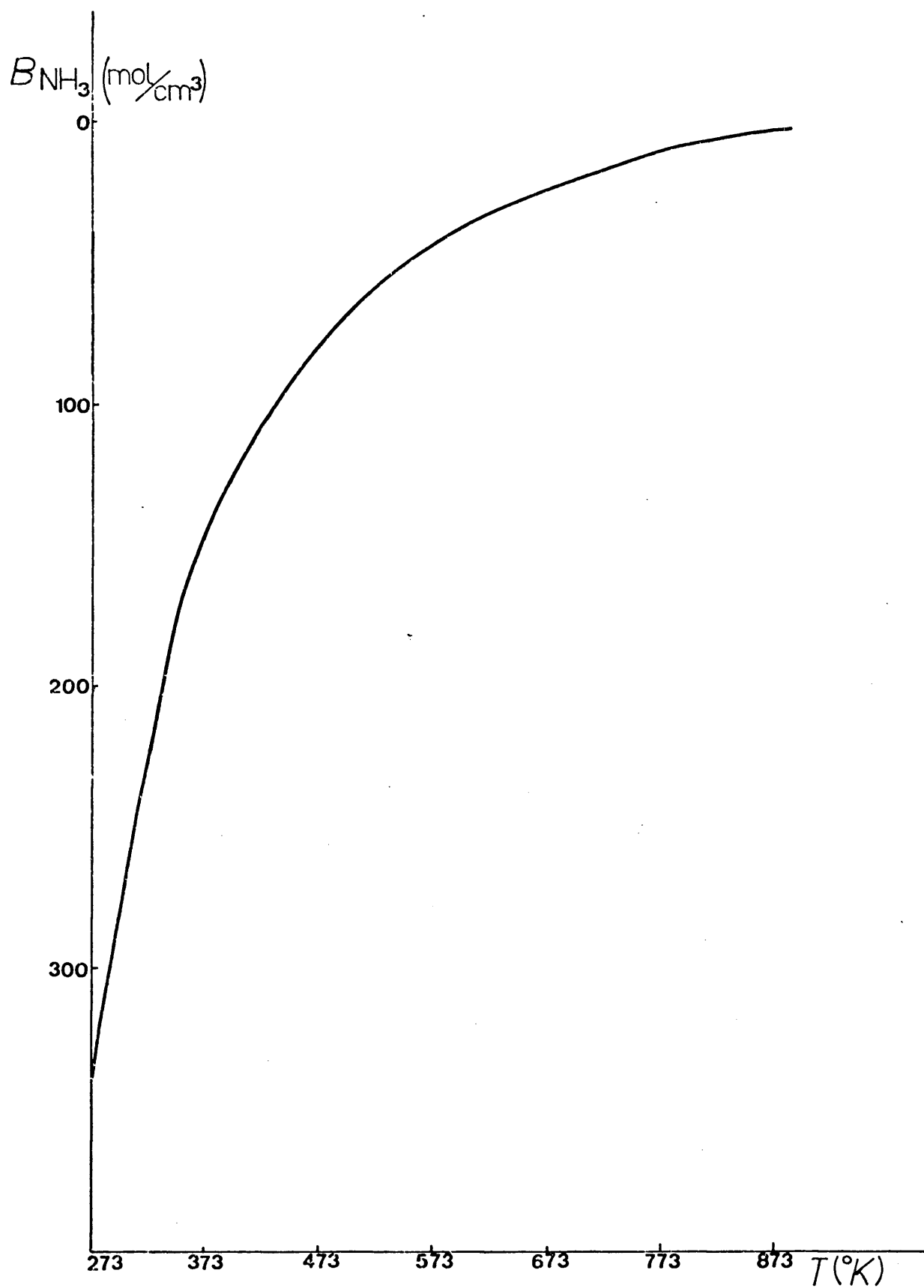


Fig.34 .- Variación del segundo coeficiente del Virial para el amoníaco, con la temperatura.

metro no varíe más de 0,01 mm Hg. por minuto. En ese momento se mide la presión en la línea.

La adsorción se continúa hasta que en el manómetro se registran presiones de  $P/P_0 \leq 0,6$ .

## 2.- DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION DE AMONIA CO.

Se han realizado las isothermas de adsorción de amoniaco, a diferentes temperaturas, de los sistemas F72, P2, PM2, E y EL obtenidos por deposición de ortofosfato de aluminio sobre sílice.

Debido a que el amoníaco no es un gas ideal ha sido necesaria la utilización de la ecuación de los gases reales, utilizando el segundo coeficiente del Virial calculado por 4-8(166), cuya variación con la temperatura se da en la fig. 34.

Para todas nuestras experiencias se tomó un valor de  $B = 260 \text{ mol/cm}^3$ .

El volumen de gas adsorbido en condiciones normales, ( $V_{ad.}$ ), - referido a un gramo de catalizador, viene dado por la expresión:

$$V_{ad} = \frac{1}{M} \left( V - \frac{P_{correg}}{1.000} V_d \right) \quad 4 - 7$$

Siendo V el volumen de amoníaco introducido en condiciones normales y deducido a partir de

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \quad 4 - 8$$

siendo  $B = 260 \text{ mol./cm}^3$ , P es la presión observada y corregida,  $V_d$  el volumen muerto calculado previamente y M la masa de catalizador utilizado.

Un ejemplo de la recogida y talulación de datos se da en la tabla 18 aplicado al sistema F72.

TABLA XVIII

Isoterma de adsorción de amoníaco del Sistema F72., T. bulbo 550°C.  
 Peso muestra = 0,0815 g. P. atmosférica 699,1. T ambiente 20,2°C.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Bureta	VNH <sub>3</sub>	VNH <sub>3</sub> (CN)	PmmHg	Pcorreg.	Vads. (ml.)	Vads./g
24,7	1,8	1,6	64,1	64,0	0,6	7,4
23,0	3,5	3,0	135,4	134,9	0,9	11,0
20,7	5,8	5,0	236,0	235,1	1,3	16,0
18,8	7,7	6,6	311,4	310,2	1,6	19,6
16,7	9,8	8,4	425,5	423,8	1,7	20,9
15,2	11,3	9,7	480,1	478,2	2,1	25,8

Las columnas que aparecen en la tabla tienen el siguiente significado.

- (1).- Lecturas volumétricas (en ml.) de la bureta que contiene el amoníaco.
- (2).- Volúmenes de amoníaco (en ml.) introducidos en las condiciones de operación y obtenidos por diferencia del volumen inicial de amoníaco en la bureta y los volúmenes de amoníaco de la columna (1).
- (3).- Volúmenes de amoníaco en C.N. Se obtienen por aplicación de la ecuación 4 - 8 a los valores de la columna (2).
- (4).- Indica la presión, sin corregir, que existe en el aparato. Se obtiene restando del cero la lectura del manómetro.
- (5).- Representa la presión corregida del sistema, expresada en mmHg. Se obtiene restando a la presión indicada en la columna (4).

$V_{ads} / g \text{ (ml/g)}$

CAT . F72

50

40

30

20

10

250°C

400°C

550°C

100

200

300

400

500 P(mmHg)

Fig. 35 .- Isoterma de adsorción de amoniaco del catalizador F72



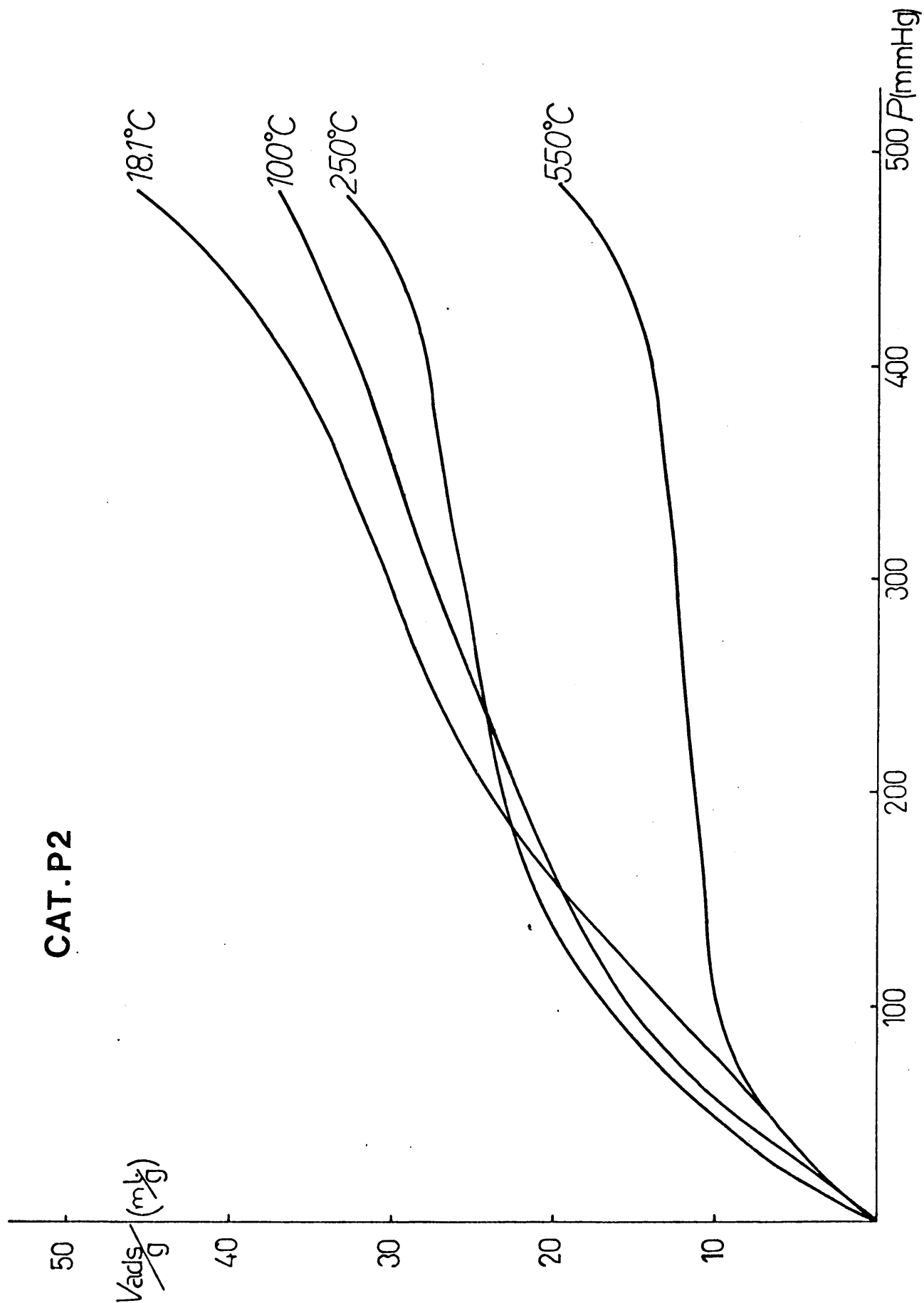


Fig. 36 .- Isotermas de adsorción de amoniaco del catalizador P2

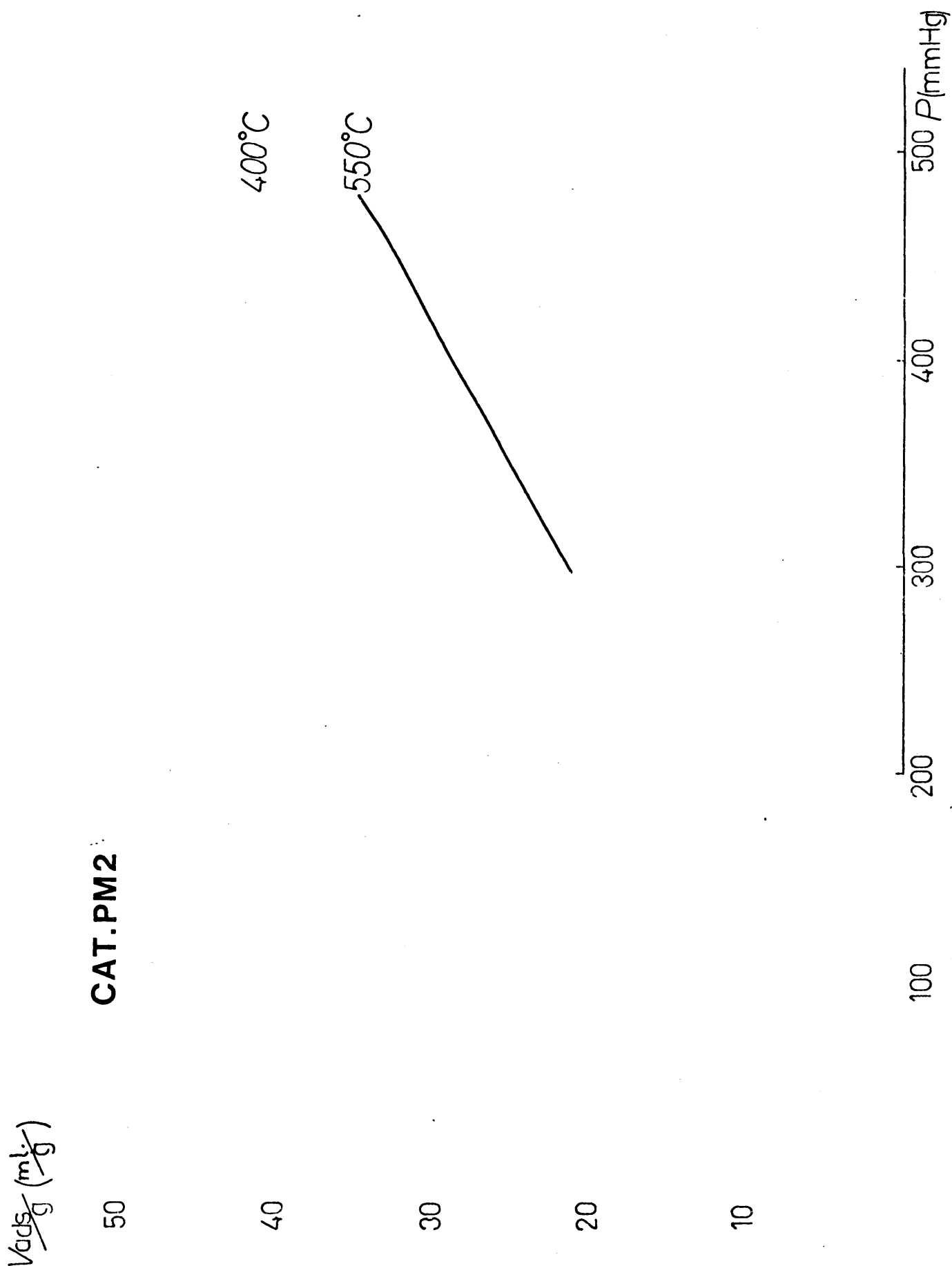


Fig. 37 .- Isotermas de adsorción de amoniaco del catalizador PM2.

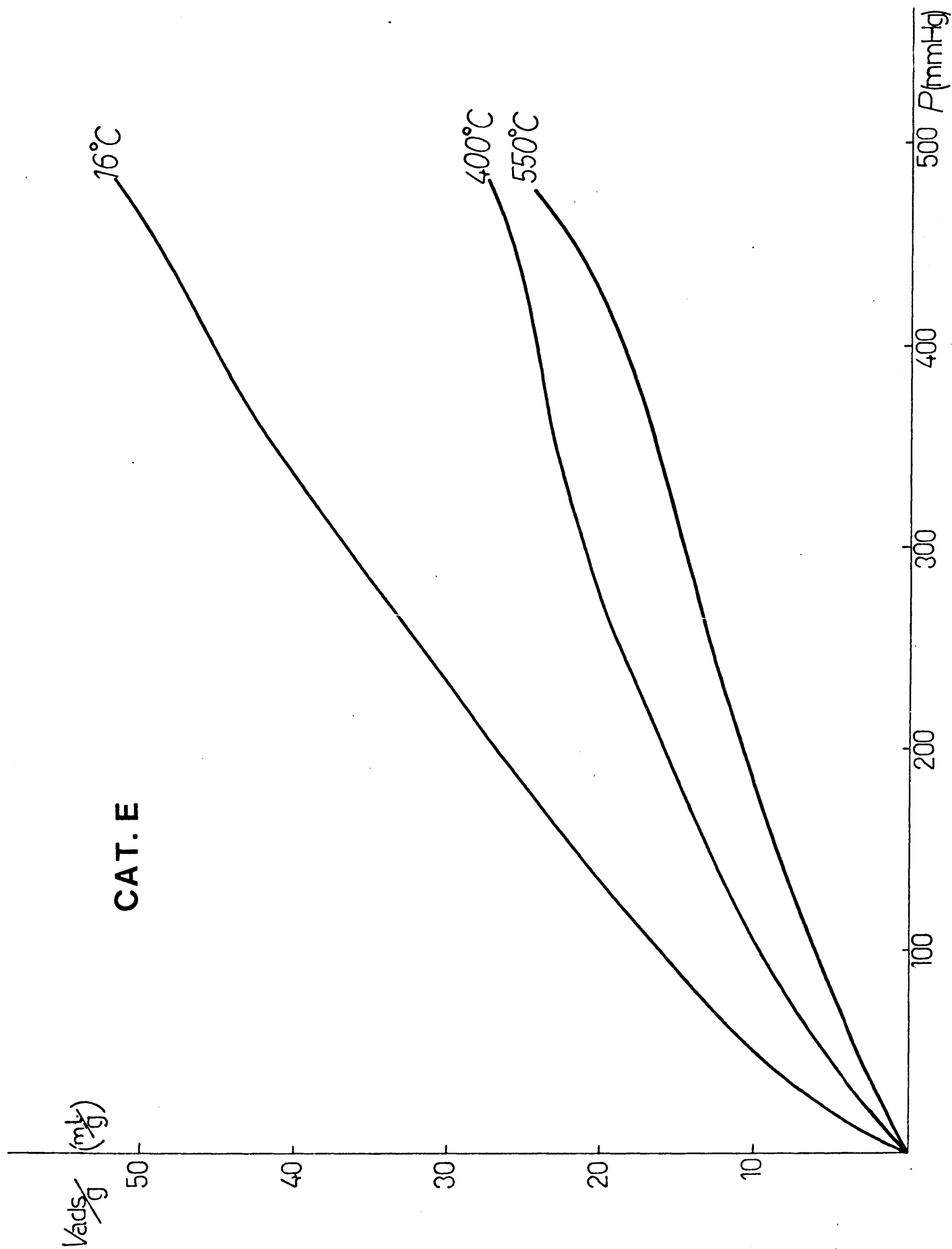


Fig. 38.- Isothermas de adsorción de amoniaco del catalizador E.

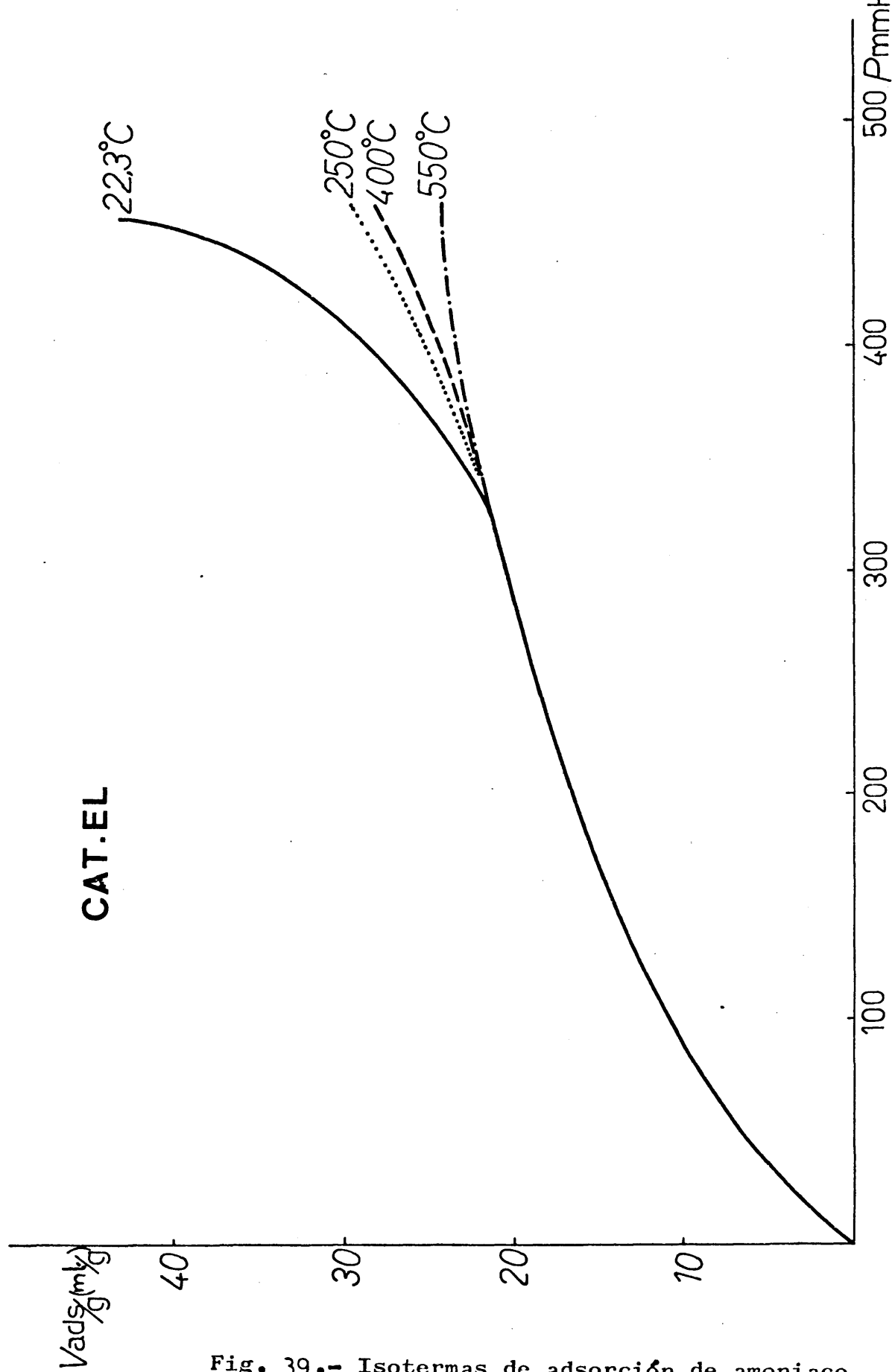


Fig. 39.- Isothermas de adsorción de amoniaco del catalizador El

los valores de la columna (3) los valores del volumen muerto dados por la expresión 4 - 7 , para la presión a la que se ha realizado la medida.

- (7).- Volumen adsorbido por gramo de muestra, en condiciones normales de presión y temperatura. Se obtiene dividiendo los valores de la columna anterior por el peso de muestra expresado en gramos.

a.- Variación de las isothermas de adsorción, según la naturaleza del sistema, a una tempera dada.

En las fig.35,36, 37, 38, 39, se representan los volúmenes de gas adsorbidos por gramo de sustancia frente a la presión, para cada sistema y temperatura considerados. Como cabría esperar, el volumen adsorbido a cada presión es menor, para cada sistema, cuando aumenta la tempertatura. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía (168) (80) y pueden explicar se por la disminución de la fisisorción, proceso que está desfavorecido con el incremento de temperatura.

b.- Variación de las isothermas de adsorción de amoniaco, con la composición química del sistema considerado.

En la fig. 40 se comparan las isothermas de adsorción de amoniaco realizadas a 550°C. de los sistemas E, EL, PM2, P2 y F72. En ella puede apreciarse que a 550°C. - temperatura de reacción de craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos sobre ortofosfatos de aluminio puros (80) - los sistemas sintetizados en un medio de - óxido de etileno, E y EL, presentan mayor volumen de gas adsorbido, a cualquier presión, que los obtenidos en óxido de propileno, P2 y PM2, y en medio amoniacal, F72.

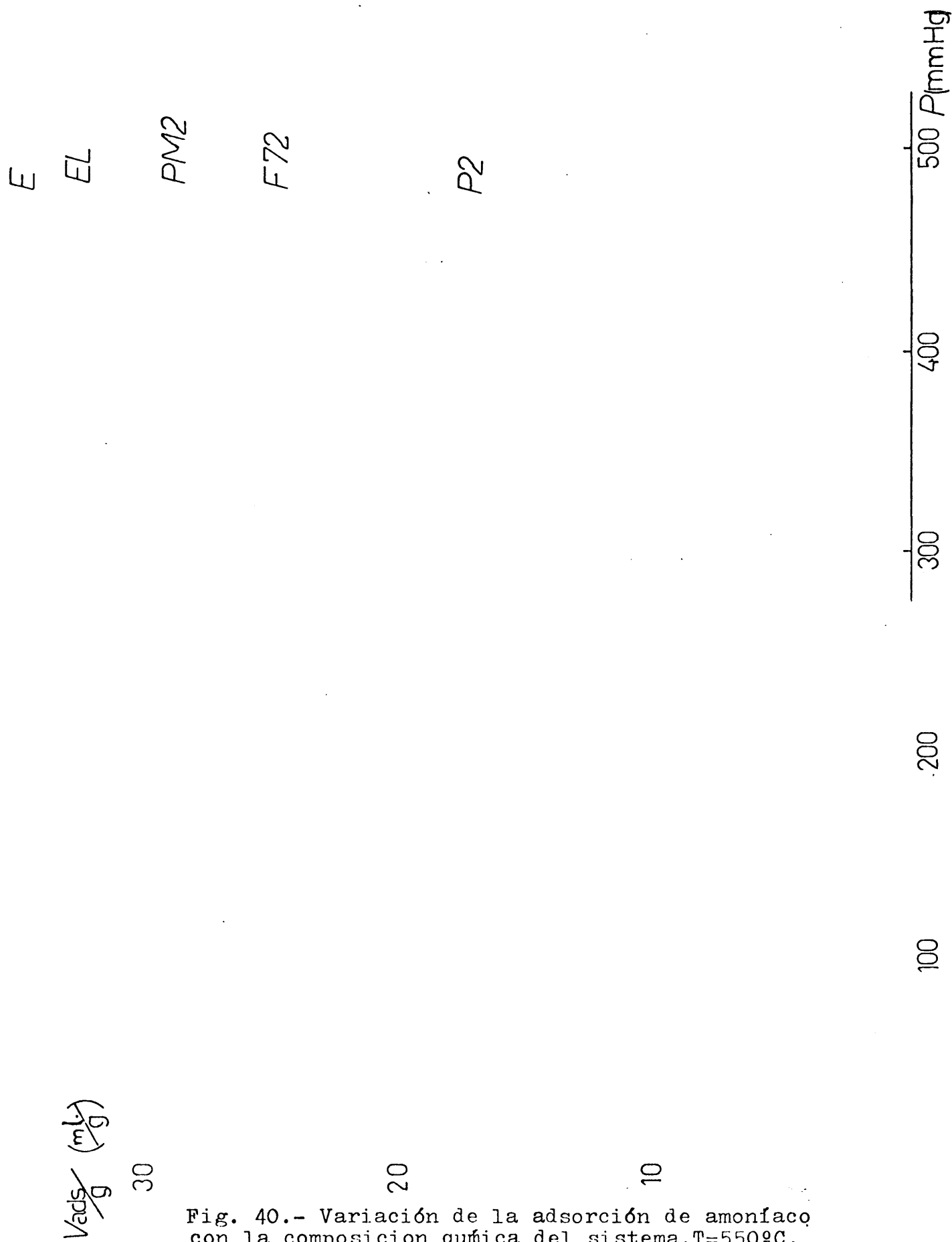


Fig. 40.- Variación de la adsorción de amoníaco con la composición química del sistema.  $T=550^{\circ}\text{C}$ .

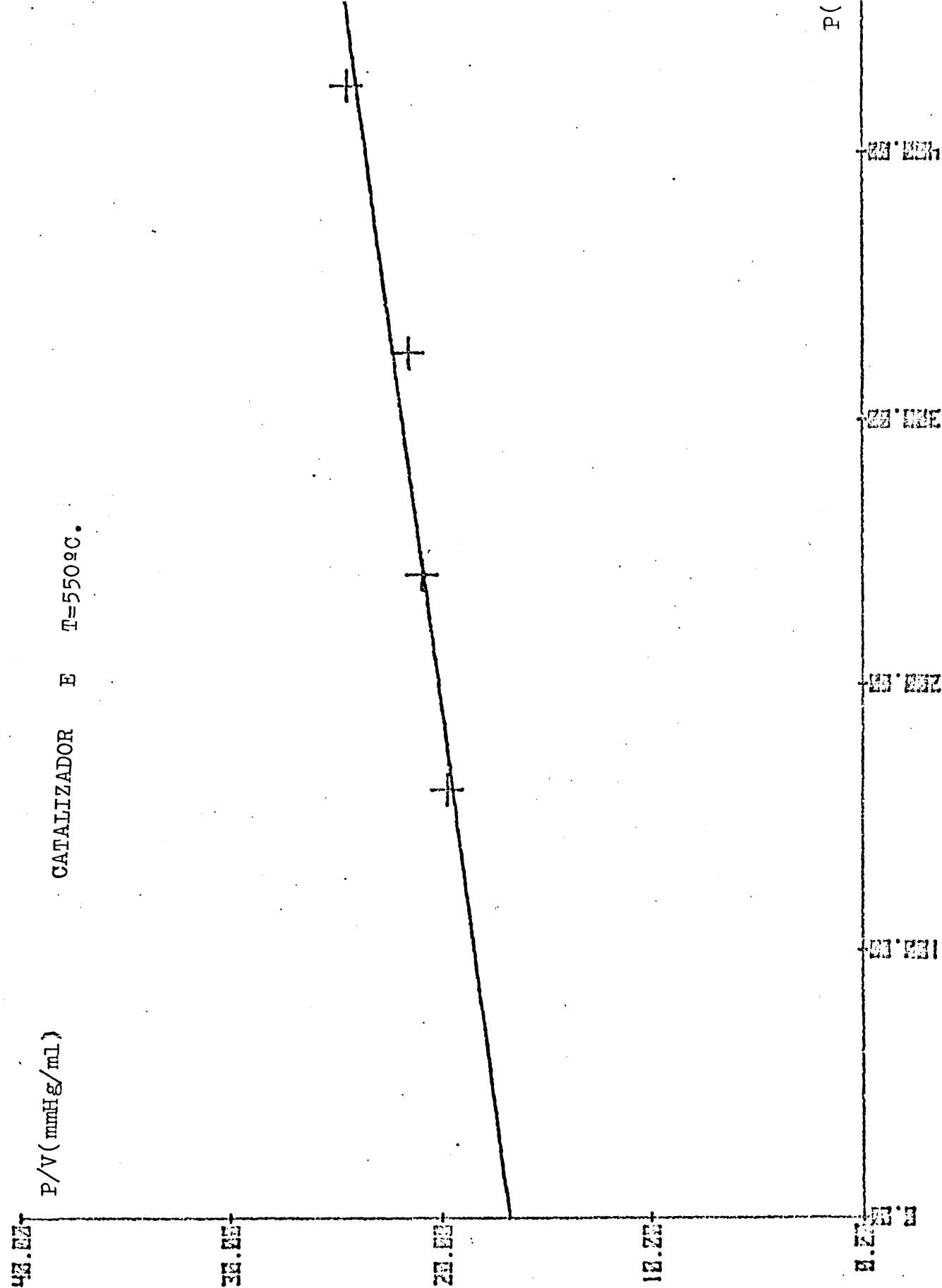


Fig. 41.- Isoterma de amoníaco, tipo Langmuir; del catalizador E.

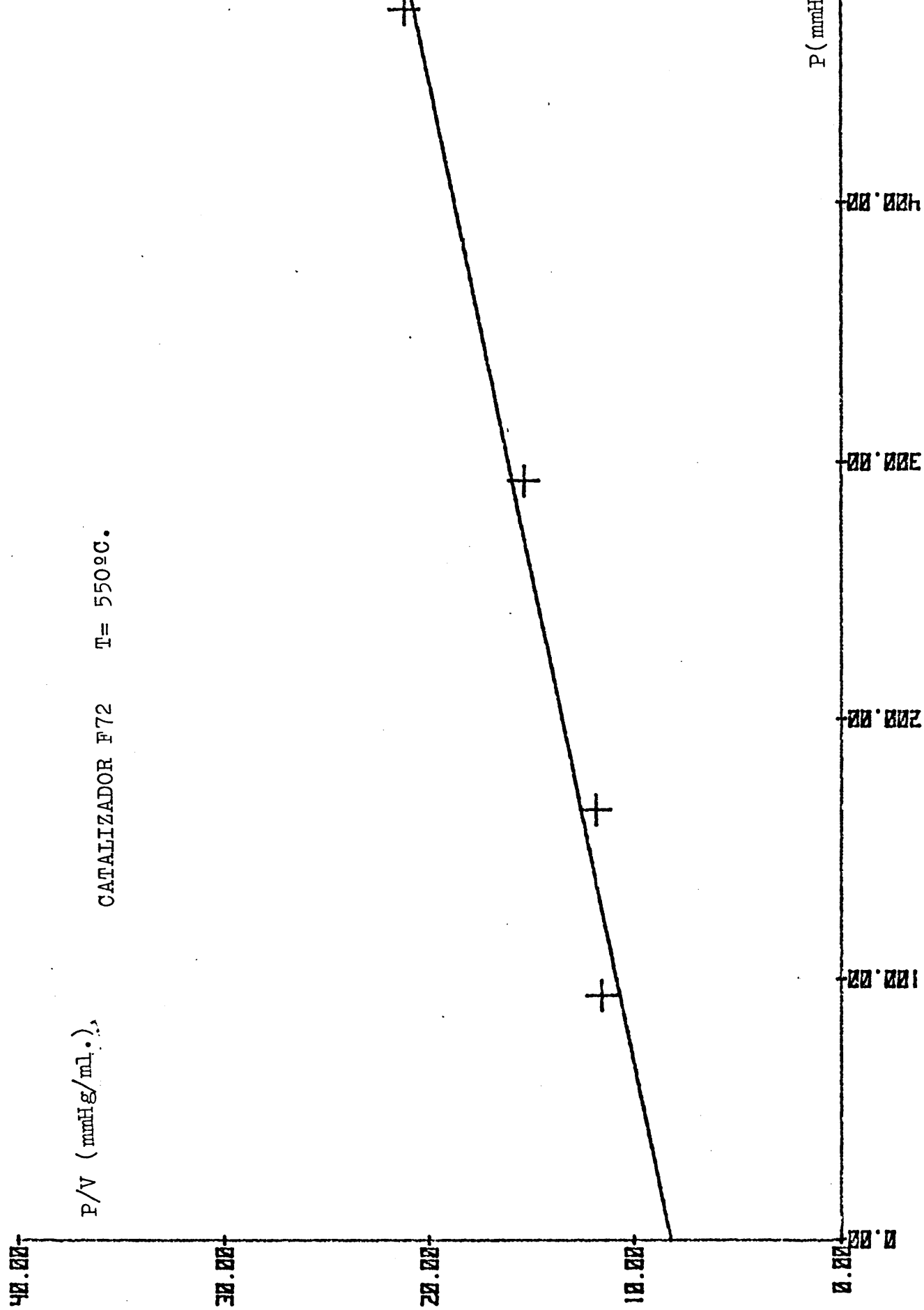


Fig. 42.- Isoterma de amoníaco, tipo Langmuir, del catalizador F72



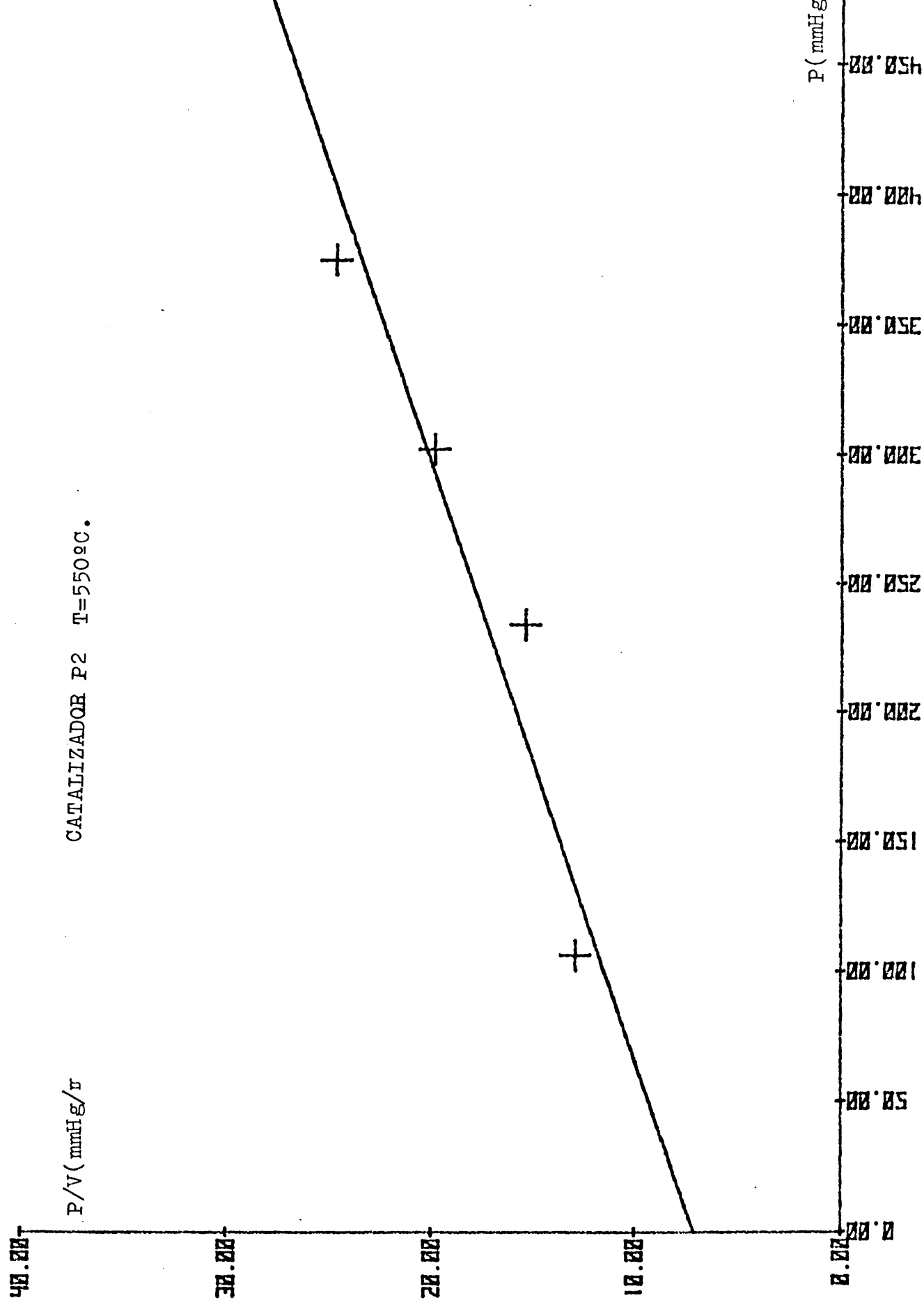


Fig. 43.- Isoterma de amoníaco, tipo Langmuir del catalizador P2

Los datos de V.ads./g., a distintas presiones, han sido ajustados a la expresión de Langmuir (138).

$$P/V = \frac{1}{V_m \cdot b} + \frac{P}{V_m} \quad 4 - 9$$

siendo V el volumen de gas adsorbido a la presión P,  $V_m$  el volumen de gas adsorbido cuando la superficie del sólido está enteramente cubierta por una monocapa de gas y b, una constante. Tanto b como  $V_m$  pueden ser definidas y relacionadas en base a consideraciones físicas.

Los valores obtenidos experimentalmente se han ajustado a la expresión 4-9 mediante un programa de regresión lineal en un ordenador Hewlett Packard modelo 9830 A encontrándose que, en todos los casos estudiados, los coeficientes de correlación estaban comprendidos entre 0,96 y 0,99, lo que prueba el buen ajuste de nuestros datos a la ecuación propuesta.

De la representación de P/V frente a P, se obtiene una recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se pueden conocer  $V_m$  y b, respectivamente.

Como muestra, en las figuras 41, 42 y 43 se dan las representaciones de P/V frente a P, para los sistemas E, F72 y P2 a una temperatura de 550°C.

#### .c.- Variación de $V_m$ según la temperatura.

De la misma manera, se calculan los valores de  $V_m$  de amoníaco, para cada sistema y temperatura consideradas. Los valores de  $V_m$  y b obtenidos hasta  $P/P_0 = 0,25$  se dan en la tabla XIX.

Para observar la variación del volumen adsorbido con la temperatura, los datos de la tabla XIX se han representado en forma de gráfica, que aparece en la fig. 44 estimando sólo el intervalo de temperaturas entre 250°C. y 500°C.

TABLA XIX

Variación, para los diferentes sistemas, de  $V_m$  y  $b$ , con la temperatura.

	<u>T (°C.)</u>	<u><math>V_m</math> (ml.)</u>	<u><math>b(\text{mmHg.})^{-1} \times 10^3</math></u>
Sistema F72	20	114,0	6,4
	250	50,2	6,3
	400	42,5	7,4
	550	33,3	8,1
Sistema P2	18	176,1	6,8
	100	143,8	7,6
	250	45,3	7,8
	550	19,7	8,0
Sistema PM2	22	170,0	4,3
	250	56,5	4,6
	400	48,6	4,5
	550	36,9	5,0
Sistema E	16	120,0	5,4
	400	75,0	6,3
	550	55,0	6,4
Sistema EL	22	48,0	9,3
	250	48,1	9,2
	400	48,0	8,7
	550	47,5	9,2

Puede apreciarse que el comportamiento de los sistemas es similar en todos los casos, experimentando todos una disminución - del volumen adsorbido cuanto mayor es la temperatura de adsorción, lo que indica que un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda, eliminando de la superficie

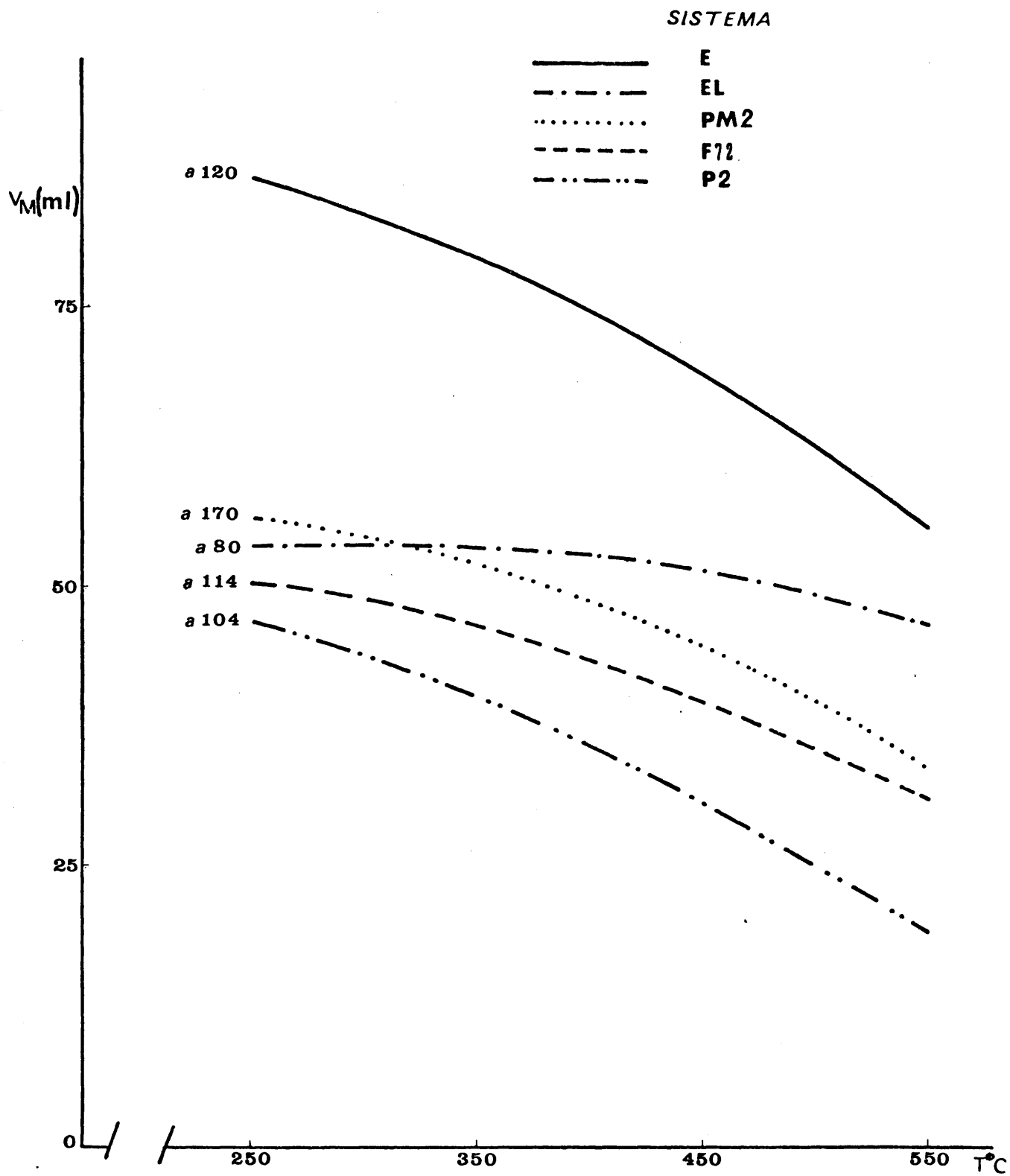
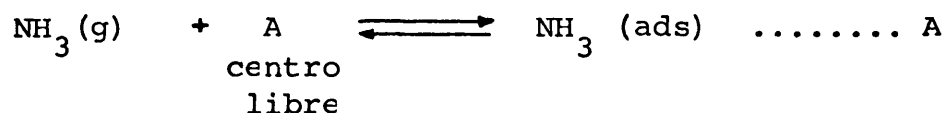


Fig.44 .- Variación de  $V_M$  con la temperatura de adsorción.

del sólido al amoniaco adsorbido reversiblemente.



En la tabla XX se dan los valores de volumen de  $\text{NH}_3$  adsorbido en monocapa, a 550°C. expresados en ml./g. y meq./g.

TABLA XX

Densidad de centros ácidos. Temp. 550°C. P hasta 300 mmHg.

Sistema	S.esp. ( $\text{m}^2/\text{g}.$ )	$V_m$ (ml./g.)	Acidez (meq $\text{NH}_3$ /g.)	Densidad ácida (meq $\text{NH}_3/\text{m}^2$ ) $10^3$
P2	410	19,75	0,88	1,8
PM2	465	43,23	1,93	4,1
F72	290	33,44	1,49	5,1
EL	420	48,56	2,16	5,3
E	395	55,00	2,45	6,2

Puede observarse que los sistemas sintetizados en óxido de etileno, E y EL, son los más ácidos a 550°C., siendo los sintetizados en - óxido de propileno, P2 y PM2, los menos ácidos. El sistema F72, - sintetizado en medio de amoniacal manifiesta una acidez intermedia.

La secuencia de acidez así obtenida no coincide exactamente, en todos los casos, con el orden de "densidad ácida superficial" encontrada (m.e.q. de  $\text{NH}_3$  adsorbidos en monocapa por  $\text{m}^2$  de superficie - específica del sólido. Sin embargo, los sistemas E y EL que son - los que poseen mayor acidez, en términos absolutos, también son los que poseen mayor "densidad ácida superficial".

En la tabla XXI se comparan los valores de acidez total obtenidos - por valoración con n-butilamina y adsorción de amoníaco, respectivamente.

TABLA XXI

Valores de acidez (m.e.q./g.), los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  obtenidos por valoración con n-butilamina, frente a Rojo Neutro -- (PK = 6,8) y por adsorción de amoníaco.

Sistema	Acidez frente a n-butilamina.	Acidez por adsorción de $\text{NH}_3$	
		T = 20°C	T = 550°C
P2	0,72	3,30	0,88
PM2	0,69	3,01	1,93
E	0,47	2,45	2,62
EL	0,59	2,57	2,16
F72	0,70	2,86	1,49

Como puede observarse, los valores de acidez de los sistemas - de sílice/ortofosfato de aluminio son muy diferentes según el procedimiento por el que han sido determinados. La secuencia - de acidez obtenida por valoración con n-butilamina es  $\text{P2} > \text{P72} > \text{PM2} > \text{EL} > \text{E}$ . Esta secuencia es diferente a la obtenida por adsorción de amoníaco a la misma temperatura y es justamente inversa a la misma temperatura y es justamente inversa a la que se obtiene por adsorción de amoníaco a 550°C. En éste caso, la se cuencia de acidez obtenida es  $\text{E} > \text{EL} > \text{PM2} > \text{F72} > \text{P2}$ .

En todos los casos de acidez obtenida por titulación con amoníaco es superior a la obtenida frente a n-butilamina. Esto podría explicarse, aparte de considerar la diferente basicidad del agente valorante, por el diferente volumen estérico de ambas bases, que hacen que el amoníaco valore centros ácidos no accesibles a la misma.

Por otro lado, como ya se vió en la parte teórica de esta Memoria, el sólido exhibe una distribución propia de centros ácidos según la temperatura a la que se encuentre, vaciando notablemente con el grado de hidratación del sólido. La existencia de agua

fisisorbida sobre la superficie del sólido puede conducir a resultados totalmente diferentes a cuando la superficie se encuentra totalmente "limpia". (96 ). Aún cuando para las titulacions con n-butilamina, las muestras fueron secadas previamente en estufa, a 110°C., y a continuación, calcinadas y desgasificadas, - en las manipulaciones posteriores es inevitable que tomen trazas de humedad. Por el contrario, al utilizar amoníaco la valoración se realiza en el propio sistema en que se ha calentado y desgasificado, lo que hace que las condiciones en que se encuentra la muestra antes de comenzar una u otra valoración, pueden ser diferentes.

#### **IV.- DESACTIVACION DE LOS CATALIZADORES**





## DESACTIVACION Y ENVENENAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE CONTACTO

Existen ciertas sustancias que, añadidas en pequeñas cantidades al sistema reaccionante, son capaces de disminuir o extinguir completamente la actividad del catalizador. Estas sustancias reciben el nombre de venenos catalíticos, denominándose envenenamiento del catalizador al fenómeno producido por ellos. Son venenos particularmente fuertes aquellas moléculas que, - al poseer pares de electrones, son capaces de formar enlaces covalentes con la superficie de los catalizadores sólidos. - Entre estos compuestos citaremos al amoníaco (174), compuestos nitrogenados orgánicos, especialmente aminas (174, 175, 176, ), compuestos de azufre ( $H_2S$ ,  $S_2C$ , tiofeno, mercaptanos, etc.) - (177, 178), monóxido de carbono (179, 180, 181), diferentes - agentes nucleófilos (182), metales y cationes metálicos (183) se ha observado también, que en algunos casos, son compuestos naturales los que envenenan a los catalizadores de contacto. Así Fazli - Khosvachaski y col. han realizado un magnífico estudio (184) de la influencia de los diferentes tipos de compuestos, muchos de ellos derivados de productos naturales, como porfirinas, complejos porfirínicos y asfaltenos, que envenenan a los catalizadores de hidrodesulfuración.

Por otra parte, hay compuestos orgánicos que específicamente desactivan un catalizador, por fijarse de forma irreversible en determinados centros activos o bloquear centros porosos de un determinado tamaño. Entre los muchos ejemplos descritos en la bibliografía, citaremos a la desactivación del negro de platino, por 3-metilpentano que queda retenido en su red (185), o la de los ortofosfatos de aluminio tipo Kearbi (186) por la acción de tolueno. En este caso, el producto, originado en el

craqueo de determinados arenos, se fija fuertemente en los poros de un determinado tamaño (semejante al del hidrocarburo) y hace que se produzca, en considerable extensión, su desactivación.

Asimismo, las técnicas físicas están aportando una ayuda iniguable a la determinación de las causas del envenenamiento en sus facetas. A parte de la espectroscopia IR ., de la que que existe innumerables trabajos, el análisis térmico diferencial (187) es una técnica con la que se están logrando extraordinarios resultados, habiendo elucidado entre otros (188) el efecto de la adición de Pt a varios óxidos utilizados como catalizadores de oxidación de monóxido de carbono, eteno, etec., así como en envenenamiento de los catalizadores por acción del SO<sub>2</sub>. Las técnicas de microscopía electrónica de "barrido" y - el análisis por rayos X, también han aportado nuevas luces al problema del envenenamiento de los catalizadores. Sin embargo, quizás sea con las técnicas de espectroscopia fotoelectrónica (ESCA) y espectroscopia electrónica de Auger (AES) (189), con los que se están obteniendo resultados más espectaculares en el campo que nos ocupa. Así, por ejemplo con la espectroscopia Auger (190) se ha podido determinar el envenenamiento de determinados catalizadores de cobre, por adición de pequeñas - cantidades de plomo. También la técnica ha permitido comprobar que el envenenamiento de ciertos catalizadores de hidroginación, formados por Pd/ - alúmina, y Cr y Mo, como promotores, se envenena con pequeñas muestras de hierro, que llegan

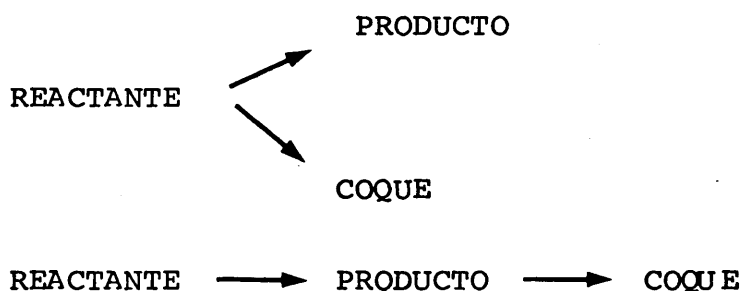
a cubrir el 90% de los centros activos metálicos y de algunos del propio soporte.

A continuación veremos las diferentes causas por las que los catalizadores pueden perder su actividad catalítica:

a.- Desactivación de los catalizadores de craqueo por deposición de carbón.

En las reacciones de craqueo catalítico de hidrocarburos, en fase heterogénea, se origina carbón que se va depositando sobre la superficie del catalizador. Este hecho produce una disminución de la actividad catalítica del compuesto, debido a que determinados centros activos quedan inaccesibles a las moléculas de reactante.

Al hacer un estudio sobre la reacción de coquización, hay que tener en cuenta numerosos factores que influyen en el proceso. En principio, la reacción de coquización puede considerarse como una reacción principal, de acuerdo con los esquemas. (190)



Las dificultades propias para determinar el proceso por el que tiene lugar la coquización, así como de asignarle una cinética y un mecanismo de cierta generalidad, ha llevado a algunos autores (191,192) a la conclusión de que todo proceso de coquiza-ción es, en esencia, un fenómeno específico para cada reacción.

El tratamiento del problema, se hace en base a los dos tipos de envenenamiento que afectan al catalizador: en boca de poro y homogéneo. El primero de ellos se asigna a la deposición de coque

sobre los orificios de entrada de los poros. El segundo, a la deposición de coque sobre la superficie externa de la partícula de catalizador, inicialmente, pero que avanza progresivamente hacia el interior de la partícula.

Independientemente de cual sea el modo de depositarse el carbón, el factor de eficacia, los efectos difusionales y la selectividad de la reacción puede variar por éste hecho. Hay que considerar, por tanto, el sistema catalítico como un todo cuyas propiedades varían con el tiempo (193). Quizá sea este tratamiento del sistema el que, conlleva una serie de dificultades inherentes, en un intento de aproximación al proceso real de coquización.

En efecto, el primer modelo propuesto por Wheeler (194,195) aplicado al fenómeno de envenenamiento, considerando el sistema catalítico como un sólido de poros ideales (planchas, cilindros o esferas) cuya actividad catalítica decrece con el tiempo, ha sido modificado, ganando complejidad, pero con mayor base real (196), estimándose también la variación de los fenómenos de transporte, la selectividad de la reacción y naturaleza y composición química del catalizador en cada instante (197, 198, 199, 200) que por la diferente deposición de coque, en boca de poro u homogénea ocurren a lo largo de la reacción.

En cuanto al mecanismo por el que transcurre la reacción de coquización, no existe un proceso que describa con satisfacción todos los casos estudiados, admitiéndose gran variedad de mecanismos, según la naturaleza de la reacción considerada, el catalizador, y en última instancia el modelo de reactor empleado (201).

La deposición de coque sobre la superficie se traduce en una disminución de la actividad catalítica.

El conocimiento de ésta magnitud en cada instante de la reacción así como las propiedades texturales y de acidez del catalizador arroja mucha luz a la determinación del proceso de carbonización sobre la superficie del catalizador; en la biblio-

grafía hemos encontrado diversas ecuaciones propuestas para pérdida de actividad catalítica con el tiempo.

<u>PROCESO</u>	<u>ECUACION</u>	<u>REFERENCIA</u>
Craqueo de $C_2^=$	$X = X_0 - \beta t$	3 - 1 , (202)
Deshidrogenación de parafinas con $Al_2O_3-Cr$	$X = X_0 e^{-\beta t}$	3 - 2 , (203)
Hidrogenación de $C_4^= Ni$	$1/X = 1/X_0 + Bt$	3 - 3 , (204)
Craqueo de gas - oil	$\dot{X} = A \cdot t^{-B}$	3 - 4 , (205)

donde  $X_0$  = conversión inicial.

$X$  = conversión en cada instante.

$A$  = constante cinética relativa a la velocidad de reacción.

$\beta$  = coeficiente de desactivación.

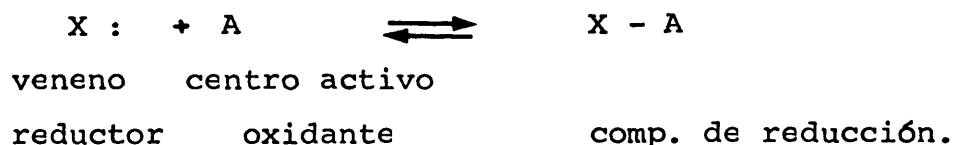
$t$  = tiempo.

En todas las ecuaciones propuestas se aprecia que la variable dependiente, es la actividad de catalizador, que unas veces se basa en la velocidad de reacción y otras en la conversión, siendo el tiempo, la variable independiente.

#### b.- Envenenamiento irreversible de un catalizador.

Se denomina envenenamiento irreversible de un catalizador a la acción que ejercen determinadas sustancias ajenas a la reacción, denominadas venenos, provocando un descenso de la actividad catalítica.

El mecanismo, a través del cual transcurre la acción del veneno se puede considerar como una reducción, en un sentido amplio, de los centros activos del catalizador.



Este mecanismo es análogo al que ocurre en la adsorción de una molécula de reactivo sobre un centro activo, diferenciándose - en que ésta última es fruto de un proceso reversible y el envenenamiento es debido a un proceso irreversible. Así, pues, el fenómeno de envenenamiento está íntimamente ligado a la estructura electrónica de la sustancia envenenante.

Centrando nuestra atención en los catalizadores de craqueo, - compuestos ácidos, y por ello oxidantes, serán envenenados por sustancias básicas, y por ello reductoras. Dentro de éste grupo se encuentran como más importantes, por lo que se refiere a la química de productos petrolíferos, As, Sb, O, Se, Te, N, Ni, N y S y compuestos que los contengan.

Especial interés presentan los compuestos de N y S por la gran variedad y cantidad en que se encuentran como componentes de - los crudos (hasta 195 compuestos de azufre distintos se han encontrado como componentes de los diversos crudos (206).

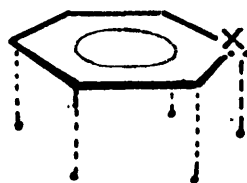
Según lo dicho anteriormente, el estudio del mecanismo de inhibición del catalizador se reduce a un fenómeno de quimisorción en el cual compiten por la ocupación del centro activo la molécula orgánica y el veneno.

En los agentes envenenantes de estructura similar a la del reactante, la competitividad por el centro activo va más allá del proceso de transferencia de carga, llegando incluso a tener - gran similitud incluso en las especies químicas adsorbidas.

Para el caso de los heterociclos conteniendo S y N, concretamente para piridina y tiofeno, se admite que la adsorción se realiza por formación de complejos  $\pi$ , de forma que el plano de la hibridación  $sp^2$  se encuentre paralelo a la superficie, admitiéndose las posibles estructuras adsorbidas que se dan en la hoja siguiente.



I



II

La especie II se admite también para moléculas que presentan una gran concentración de carga en un punto (Ej. la piridina).

Todos estos  $\pi$ -complejos pueden describirse en términos de la teoría de transferencia de carga de Mulliken (207), partiendo de la interacción donador (molécula a adsorber), aceptor (centro activo) y descrito por una función de onda apropiada (208). Esta interacción determina el flujo de carga desde los orbitales centros activos del catalizador.

Este término, en principio tan abstracto, se puede explicar en base a la mecánica cuántica a partir de los factores de simetría ligados íntimamente a los orbitales vacantes del centro activo.

La presencia de heteroátomos en la molécula determina la aparición de cargas netas, las cuales no existían en el hidrocarburo, y que ocasiona de una parte una mayor fijación de la molécula de veneno que la de hidrocarburo y de otra, la alteración de la simetría del complejo adsorbido como se ha puesto de manifiesto en algunos trabajos sobre el tema (209,210,211). Estos efectos serán tanto más acusados cuanto mayor sea la electronegatividad del heteroátomo. Por eso, en las mismas condiciones, la piridina envenena más que el tiofeno.

Si se somete a un catalizador a la acción conjunta de piridina y tiofeno, se comprueba que la primera es mucho más activa.



La presión parcial del veneno juega un papel importante en el modo de adsorberse éste. Farmer (212) en estudios realizados sobre adsorción de piridina sobre diversos sólidos ha observado que a presiones relativamente bajas la piridina se adsorbe disponiéndose de forma que el anillo quede paralelo a la superficie, mientras que a presiones relativamente altas la piridina se adsorbe anclándose por el nitrógeno y con el anillo perpendicular a la superficie. Swoboda y Kunze (213) demuestran la existencia de ión piridinio adsorbido sobre la superficie de diversos sistemas y también apuntan la posibilidad de una coordinación de la piridina - por puentes de hidrógeno entre la misma y diferentes átomos de la superficie.

La temperatura a la que se adsorbe la piridina influye decisivamente sobre la naturaleza de la especie adsorbida, de manera que al aumentar aquélla, aumenta la cantidad de ión piridino a expensas de la cantidad de piridina adsorbida físicamente.

La fijación de una molécula de veneno sobre un centro activo determina la desactivación de éste centro para el craqueo de manera más acentuada que por deposición de coque.

En procesos donde se dan dos o más reacciones competitivas o procesos concertados, la desactivación de determinados centros se traduce en un cambio de la selectividad de la reacción. Los estudios de envenenamiento del catalizador dan información acerca de la concentración y naturaleza de los centros activos del catalizador (214) y del mecanismo de la reacción considerada.

#### c.-. Desactivación por sinterización

Otra forma de desactivación en los catalizadores, se produce por fenómenos de sinterización y fritado. Un tratamiento térmico prolongado puede cambiar la textura del sistema poroso, bien convirtiendo los micro o macroporos, o, en el caso de catalizadores metálicos soportados, aglomerando a los cristalitos metálicos, restándoles dispersión. Por otra parte, la amplitud de la desactiva

ción del metal soportado no es necesariamente paralela al de crecimiento en la superficie total metálica. Lógicamente, si los centros activos de reacción - por ejemplo los átomos de metales en esquinas o posiciones angulares - son selectivos, es posible que el catalizador, vea decrecer su selectividad como resultado de un cambio de la topografía de la superficie metálica, en el caso de un metal soportado, sin que exista un cambio equivalente en la dispersión metálica. La mayoría de las veces, el efecto de la sinterización, resulta ser más drástico, en lo que a desactivación se refiere, que el envenenamiento por carbón o agentes químicos. No obstante existen casos en que el envenenamiento químico y el grado de dispersión metálica están relacionados, como sucede con ciertos catalizadores de Pt sobre zeolitas, al ser envenenados con compuestos de azufre, en reacciones de reformado (215).

En otras ocasiones la sinterización tiene un efecto beneficioso en las propiedades catalíticas del compuesto, bien por crear sistemas porosos más aptos o, en el caso de catalizadores metálicos soportados (216), por redispersarse el metal de forma más conveniente. Flynn y col. (217) han puesto en manifiesto que la adición de una porción presinterizada a determinados catalizadores incrementa la velocidad de sinterización de los mismos.

Hasta aquí hemos expuesto algunas de las principales causas de desactivación de los catalizadores de contacto, aunque en la mayoría de los casos, la misma es el resultado de las tres causas: envenenamiento por carbonización, agentes químicos y sinterización, existiendo, además, otras causas no determinadas. Esto nos da una idea de la complejidad del fenómeno, en su conjunto, una de las interrogantes más estudiadas en el campo de la Catálisis de contacto.



### 1.- Dispositivo Experimental

El aparato utilizado para los ensayos de craqueo de p-cimeno es un reactor de tipo integral, que aparece esquematizado en la fig. 45. Consta de una bureta de carga - A - graduada en décimas de milímetro, con una prolongación tubular, que permite igualar la presión en el interior de la bureta y el resto de la línea. Una alargadera - B - provista de dos llaves permite la entrada de aire, oxígeno o nitrógeno en el sistema.

El reactor está constituido por un tubo en U, de 25 cm. de longitud y 1,5 cm. de diametro interior. Una alargadera - D -, aislada térmicamente del exterior por un cordón de amianto, permite llevar los gases de reacción al colector - E - que se encuentra sumergido en un baño de hielo-sal y unido por una tubuladura lateral a un sistema de vacío.

Una llave situada en la parte inferior del colector permite recoger los productos de reacción a distintos tiempos. Todo el conjunto está construido en vidrio Pyrex de 0,5 mm. de espesor. El tubo de reacción va introducido en un horno Herón de 15 amperios y 220 voltios, provisto de regulador automático de temperaturas.

Un termopar acoplado permite conocer, en cada momento, la temperatura en el interior del horno.

### 2.- Metodo operatorio.

#### a.- Descripción de una experiencia.

En todas las experiencias realizadas, el catalizador ha sido utilizado en forma de polvo, con un tamaño de partícula comprendido -

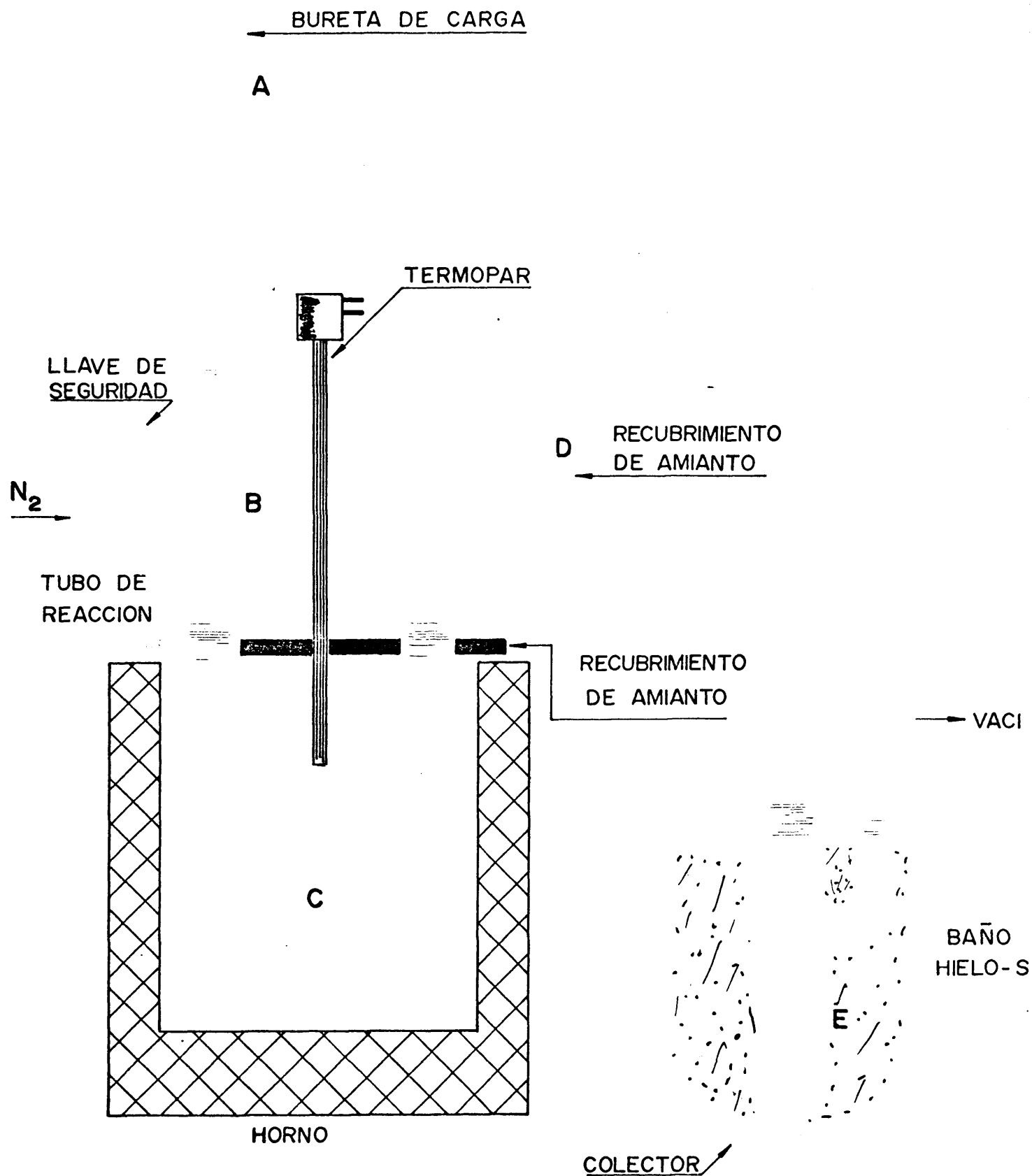


Fig.45.-Esquema del dispositivo experimental utilizado en los ensayos de desactivación de catalizadores.

entre 75 y 200 micras. Para evitar el apelmazamiento del lecho catalítico, que crearía sobrepresiones en el interior del reactor, ha sido diluido con esferas de vidrio - (15 esferas - por gramo de catalizador) de un diametro aproximado de 6 mm.

Los productos de reacción se han colectado siempre a la temperatura del baño hielo - sal, tomándose como tiempo  $t = 0$ , el instante en que cae la primera gota de alimentación sobre el lecho catalítico.

En todos los ensayos realizados el caudal de gas de arrastre ( $N_2$  purísimo) ha sido de 6 ml./seg. y el caudal de alimentación de 1 ml./85 seg., empleándose siempre 5 g. de catalizador. El valor de W/F se ha mantenido, asimismo, constante, en 425 seg. (expresado en g. catalizador/g. alim./seg.).

En éstas condiciones se opera a conversión constante.

La alimentación empleada ha sido p-cimeno, de calidad "puriss", suministrado por la casa Merck, substancia que por descomposición térmica conduce a tolueno.

Las bases de Lewis utilizadas han sido de alta pureza y en el caso de ser sólidos, se recrystalizaron hasta punto de fusión constante.

Como ejemplo del método operatorio seguido, se describe a continuación una medida de la variación de la actividad catalítica con el tiempo, utilizando el catalizador P2, en el transcurso de una reacción de craqueo de p-cimeno.

El catalizador se introduce en una estufa a  $120^\circ C$ . durante 30 minutos con objeto de que pierda la humedad que contiene y pasado éste tiempo, se pesan 5,00 g. que son introducidos en el tubo de reacción - C - que contiene 75 esferas de vidrio de 6 mm. de diámetro cada una. El conjunto se somete a la acción de un vibrador durante 5 minutos, de manera que la distribución del polvo entre las esferas de vidrio sea homogénea. Realizada ésta operación se taponan ambos extremos del lecho catalítico -

con lana de caolín (0,1 g. cada porción), para evitar la pérdida de catalizador durante la reacción.

En la zona unida a la alargadera - B - se disponen anillos de vidrio hasta una altura de 3 cm., que actúan de precalentadores y evaporizadores.

Una vez ensambladas las distintas partes del sistema, se conecta el horno a la red, de forma que alcance progresivamente la temperatura deseada. Mientras se llega a ésta temperatura, se seca el catalizador, haciendo pasar a través del lecho una corriente continua de nitrógeno durante 30 minutos. Terminada esta operación se comienza la reacción, adicionando, con un caudal constante de 1 ml./85 seg., la alimentación contenida en la bureta - A -. Manteniendo una presión constante de 670 mmHg. en el interior del aparato, los productos de reacción van condensando en el colector - E - sumergido en un baño de hielo - sal. La recogida de los productos líquidos condensados se realiza a intervalos de 1 minuto, mediante el manejo de la llave situada en la parte inferior del colector.

#### b.- Análisis cromatográfico de los productos de reacción.

Para la valoración cuantitativa de las diferentes porciones recogidas en cada reacción, se ha utilizado un cromatógrafo Hewlett - Packard, modelo 5720, provisto de detector de llama, - equipado con una columna de 2 m. de longitud y 1/4 de pulgada de diámetro, rellena con polifenileter sobre Chromosorb G, AW - DMcs 80/100. La temperatura de la columna en su fase inicial ha sido de 90°C. con un aumento lineal de 4°C./min., hasta alcanzar 130°C.

En todos los casos se ha utilizado nitrógeno como gas portador, con un flujo de 1,1 ml./min. Los productos observados en el cromatograma se han caracterizado por sus tiempos de retención - siendo confirmados utilizando patrones de alta pureza, de la ca

sa "Merck".

### c.- Ensayo en blanco.

Se han realizado pruebas en blanco, con el objeto de determinar la contribución de las esferas de vidrio, la lana de caolin y las paredes del reactor a la conversión total.

Seguidamente se indica la realización de una de éstas pruebas, en blanco.

En ausencia de catalizador, se dispone el sistema con los anillos de vidrio, esferas y lana de caolín.

Alcanzando la temperatura de  $550 \pm 10$ , y con un caudal de gas de arrastre de 6 ml./seg., se adiciona el p-cimeno contenido en la bureta con un caudal constante de 1 ml/85 seg., manteniendo en el interior del aparato una presión de 670 mm.

El análisis cromatográfico de los productos de reacción muestra los siguientes resultados.

	tolueno	p-cimeno	p-metilestireno	2p-tolilpropileno
%	0	98	1	1

Como puede observarse no existe tolueno - producto de origen catalítico apreciando ligeras cantidades (2% en total) de los productos de origen térmico: p-metilestireno y 2p-tolilpropileno.

### 3.- Determinación de la temperatura óptima de reacción.

Previamente al estudio de la desactivación de los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , nos propusimos determinar la temperatura óptima de craqueo de p-cimeno, en presencia de éstos sistemas, así como la distribución de productos de reacción, según la temperatura a la que se realiza la experiencia.

Para ello se han realizado ensayos de craqueo de p-cimeno sobre



X

# CATALIZADOR P2

- - - - - CRAQUEO TERMICO  
 - - - - - " CATALITICO  
 ——— TOTAL

04

03

02

01

T.°C

Fig. 46 .- Temperatura óptima de reacción de craqueo de p-cimeno.

el catalizador a diferentes temperaturas, manteniéndose en to-  
das ellas el caudal de gas de arrastre, en 6ml./seg.; el caudal  
de alimentación, en 1 ml./85 seg. y la presión en el interior -  
del reactor, en 670 mmHg.

Los resultados obtenidos se representan en la fig.46 . Puede  
apreciarse la distribución de productos de reacción de origen  
catalítico - tolueno exclusivamente - y térmico - P - metilesti-  
reno y 2p - tolilpropileno -, con la temperatura. Se observa que,  
a medida que aumenta la temperatura de reacción, se va favore-  
ciendo el craqueo térmico, disminuyendo el craqueo catalítico a  
partir de una determinada temperatura ( $550 \pm 10^\circ\text{C}$ ). Asimismo se  
observa la gran especificidad de esta temperatura, ya que con -  
fluctuaciones de  $\pm 20^\circ\text{C}$ . respecto de éste valor óptimo, la con-  
versión a productos de origen catalítico varía notablemente.

#### IV.3.- DESACTIVACIÓN DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , CON EL TIEMPO DE REACCION.

##### 1.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción

La desactivación de un sistema catalítico se debe, en gran par-  
te, a la inaccesibilidad de las moléculas de reactante a los cen-  
tros activos del catalizador por la presencia de coque en su su-  
perficie.

En estudios anteriores realizados sobre ortofosfatos de aluminio  
puro, gelificados en diversos medios, se ha comprobado que de to-  
dos los hidrocarburos alquilaromáticos, el que más fácilmente se  
degrada a carbón es el tolueno; obviamente, también provoca-  
rán un descenso de la actividad catalítica, aquellas sustancias  
que poseen una estructura comparable al tolueno o que por des-  
composición conduzcan a él. Por ésta razón, para estudio de la  
desactivación de los sistemas sílice - ortofosfato de aluminio  
se ha elegido p-cimeno que, en presencia de éstos, conduce a to-  
lueno.

Utilizando el reactor anteriormente descrito se han realizado ensayos de craqueo de p-cimeno con los catalizadores P2, PM2, F72, E y EL, a la temperatura de  $550 \pm 10^\circ\text{C}$ ., previamente optimizada, y a un  $W/F = 425 \text{ seg.}$  (dado en g. catalizador/g. p-cimeno/seg.) estudiándose la variación de la actividad catalítica con el tiempo de reacción.

Se obtienen así, para cada reacción, valores de la variación de la conversión, mediante el análisis cromatográfico de los productos líquidos de reacción colectados a diversos tiempos.

## 2.- Computación de resultados.

Los resultados obtenidos han sido procesados en un ordenador "Hewlett - Packard" modelo 9830 - A, con objeto de ver el ajuste de los puntos experimentales a una curva teórica. Las ecuaciones propuestas y los coeficientes de correlación obtenidos para cada catalizador aparecen en la tabla XXII

TABLA XXII

Valores de los coeficientes de correlación obtenidos en el ajuste de los resultados experimentales a diversas ecuaciones.

<u>NO</u>	<u>Ecuación</u>	<u>cat. P2</u>	<u>PM2</u>	<u>F72</u>	<u>E</u>	<u>EL</u>
3-5	$X = at + b$	0,9808	0,9579	0,9962	0,9705	0,9865
3-6	$X = ae^{-bt}$	0,9946	0,9764	0,9972	0,9698	0,9878
3-7	$X = at^b$	0,9814	0,9960	0,9760	0,9055	0,9775
3-8	$X = a + \frac{b}{t}$	0,9684	0,9995	0,9359	0,8018	0,9035
3-9	$X = \frac{1}{a + bt}$	0,9891	0,9893	0,9957	0,9690	0,9889
3-10	$X = t/b + at$	0,8691	0,9919	0,9019	0,7981	0,8695
3-11	$X = a(1 - e^{-bt})$	0,3633	0,8459	0,0843	0,0061	0,177

X = conversión total

t = tiempo.

TABLA XXIII

Valores de la desviación "standard", en el ajuste de los resultados experimentales a las ecuaciones propuestas.

Ecuación

<u>NO</u>	<u>Cat. P2</u>	<u>PM2</u>	<u>F72</u>	<u>E</u>	<u>EL</u>
3 - 5	1,993	3,713	0,767	0,311	0,499
3 - 6	1,062	2,942	0,725	0,315	0,472
3 - 7	1,986	1,174	1,993	0,547	0,659
3 - 8	2,547	0,420	3,203	0,770	1,306
3 - 9	1,610	2,178	0,900	0,320	0,448
3 - 10	8,190	1,923	4,003	0,777	1,279
3 - 11	32,061	23,835	116,409	11,015	143,295

Puede observarse que la ecuación que mejor describe la desactivación de todos los catalizadores con el tiempo, es la denominada 3-6, ya que los coeficientes de correlación con que se ajustan los puntos experimentales están comprendidos entre 0,96 y 0,99 y las desviaciones "standard" son, en general, inferiores a las que presentan otras ecuaciones.

Así, pues, podemos decir que la desactivación de los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  en la reacción de craqueo de p-cimeno sigue una ley de tipo exponencial.

$$X = X_0 e^{-\beta t}$$

donde X = conversión para un tiempo t.

$X_0$  = conversión para  $t = 0$ . Supone la conversión con el catalizador en estado "virgen" sin desactivar.

$\beta$  = Recibe el nombre de coeficiente de envenenamiento y depende de la naturaleza del catalizador y de ciertos parámetros del proceso.

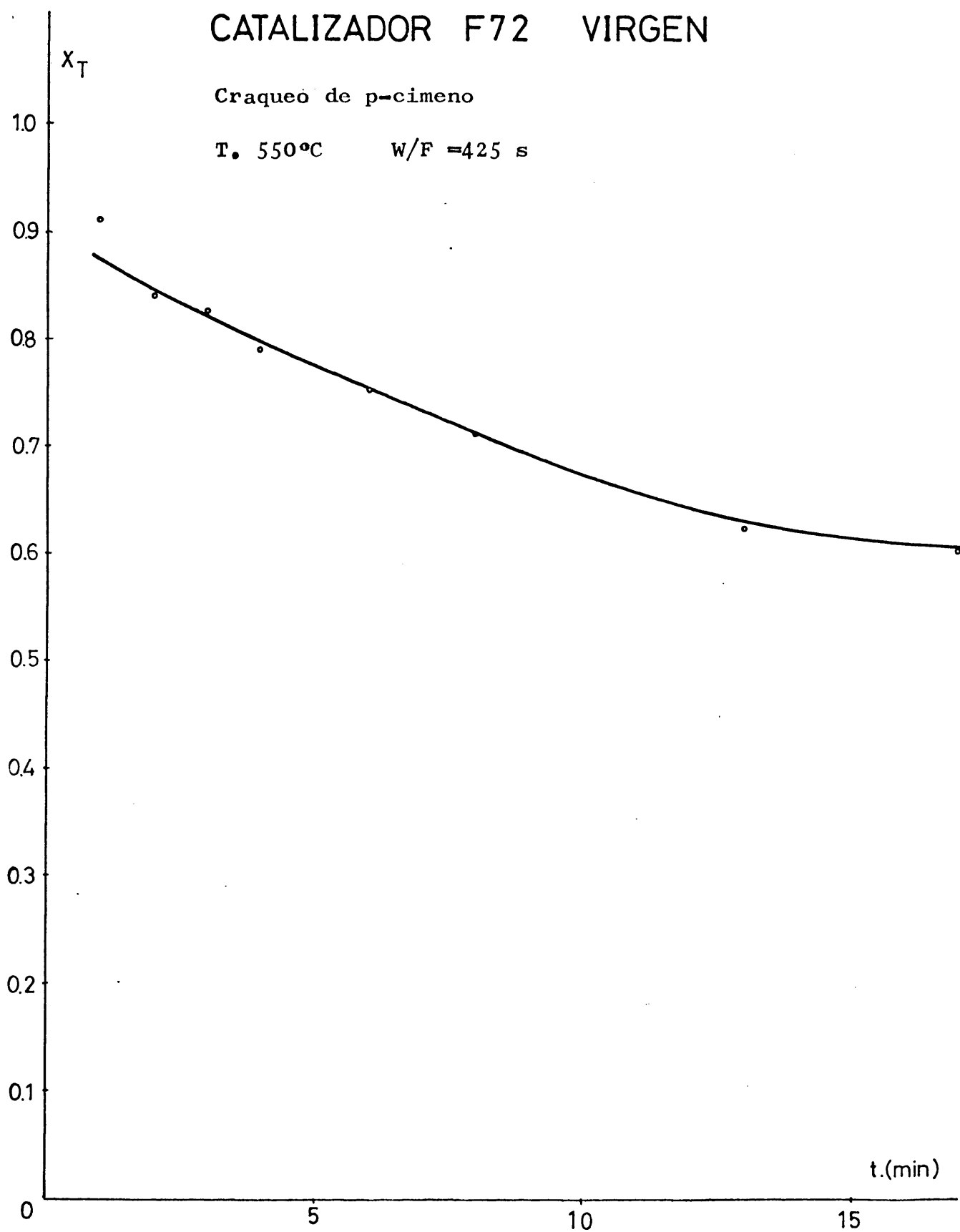


Fig. 47 .- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.  
Catalizador F72.

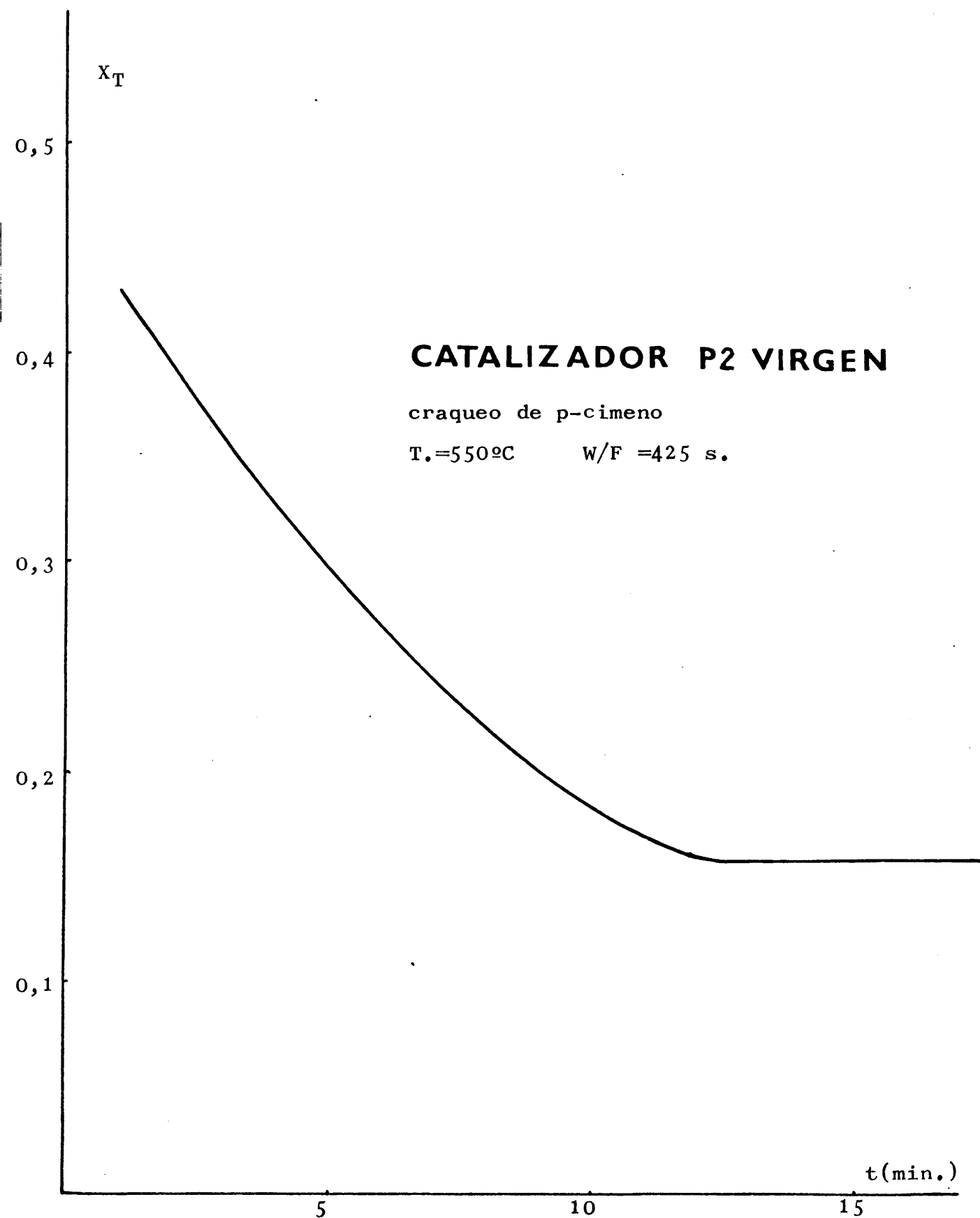


Fig.48 .- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.  
Catalizador P2.

# CATALIZADOR PM2 VIRGEN

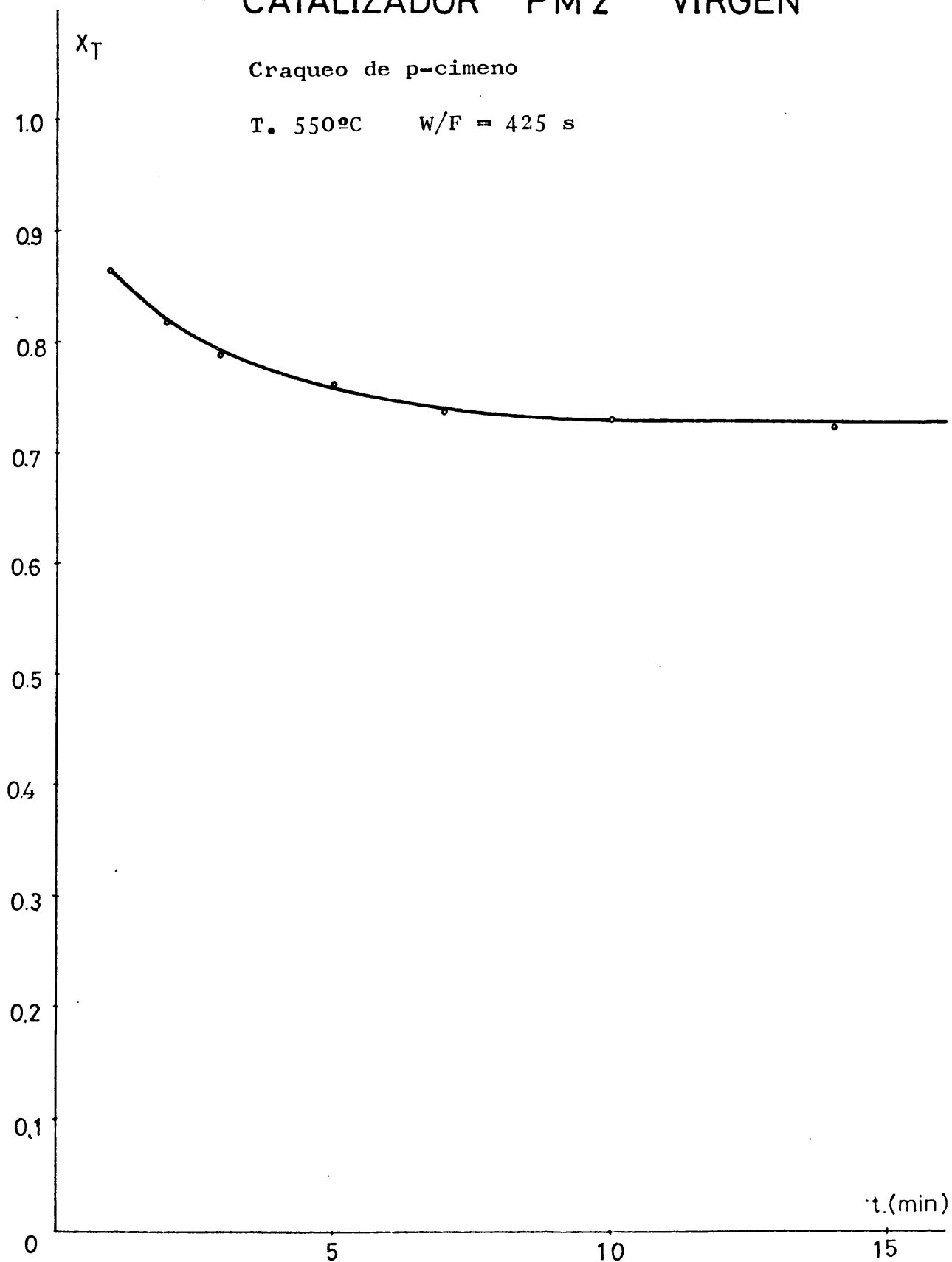


Fig. 49 .- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.  
Catalizador PM2.

# CATALIZADOR E VIRGEN

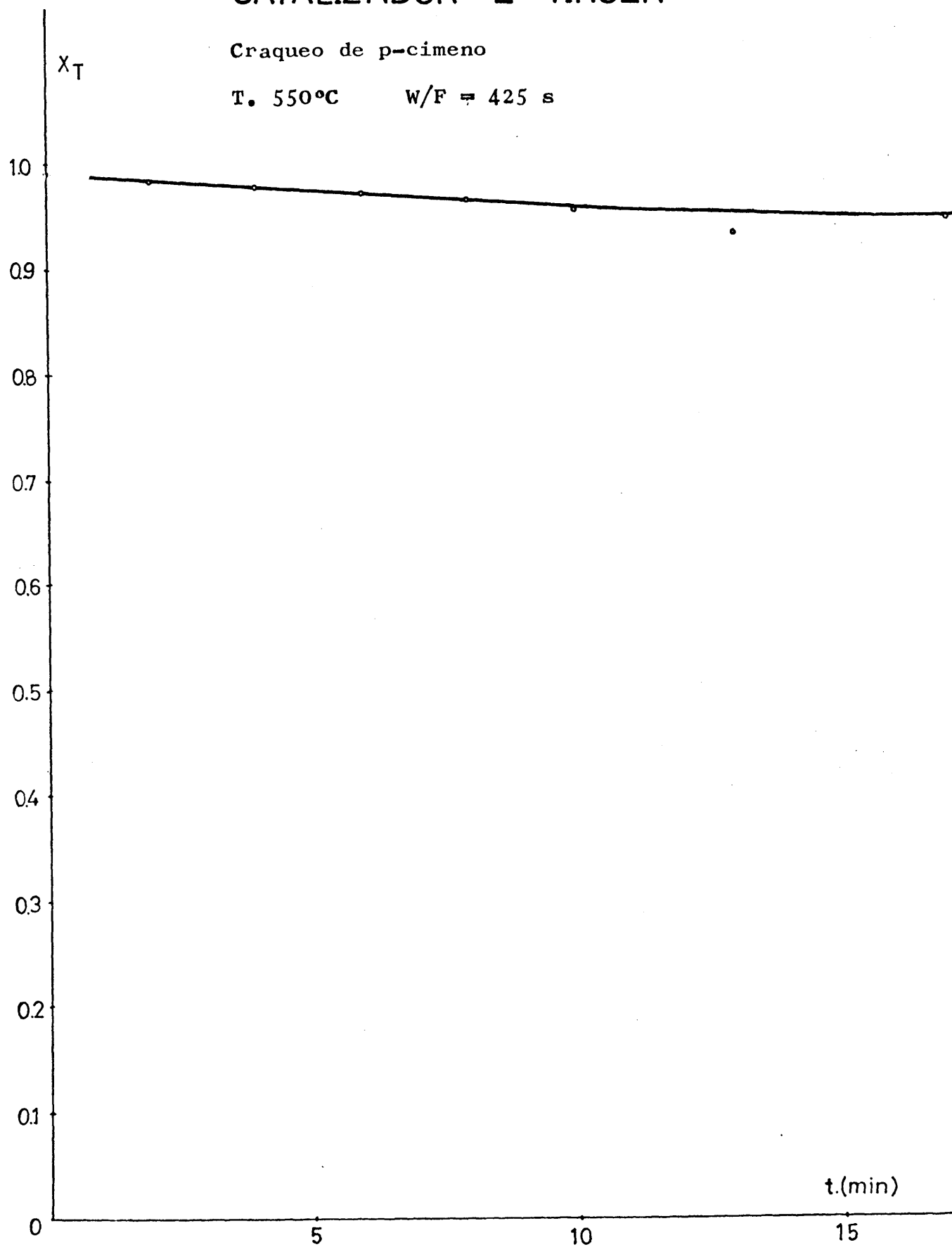


Fig. 50 .- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.  
Catalizador E.



# CATALIZADOR EL VIRGEN

Craqueo de p-cimeno

$T_r = 550^{\circ}\text{C}$  ,  $W/F = 425 \text{ s}$

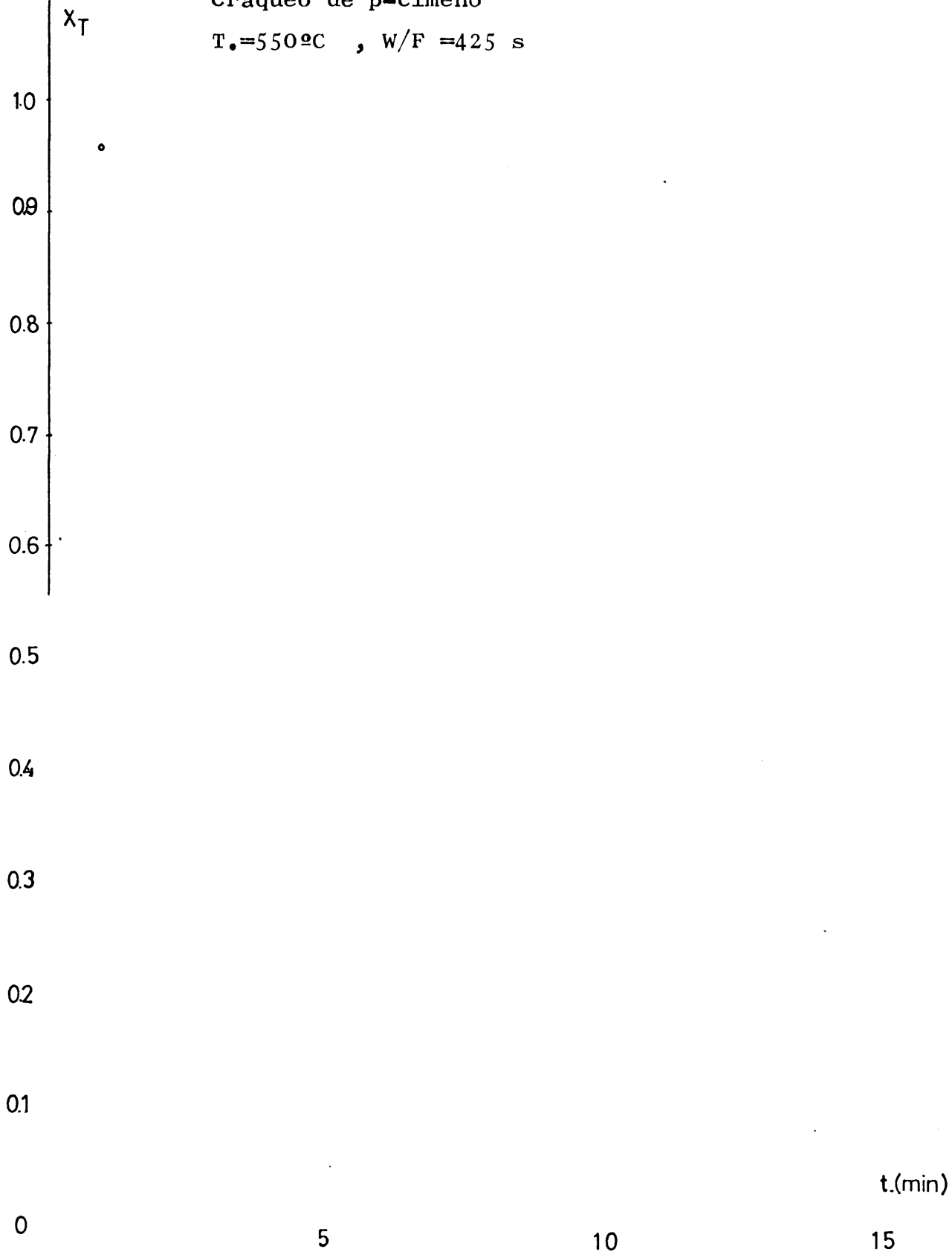


Fig. 51 .- Variación de la conversión con el tiempo de reacción.  
Catalizador EL.

Esta expresión es similar a la encontrada por Herington al observar la desactivación de un catalizador de cromo soportado sobre alúmina en el craqueo de parafinas (203).

En las figuras 47, 48, 49, 50 y 51 aparece la representación gráfica de ésta expresión para cada uno de los catalizadores representándose asimismo los puntos correspondientes a las diferentes experiencias que han permitido la construcción de las curvas.

Puede apreciarse que todas las gráficas presentan un primer tramo curvilíneo para tiempos inferiores a 12 minutos, que se ajustan a la curva exponencial encontrada y que es representativa de la velocidad con que el sistema pierde actividad catalítica con el tiempo, y un segundo tramo, para tiempos superiores a 12 minutos, donde la conversión tiende a un valor asintótico -  $X_{\infty}$  -, distinto en cada catalizador.

La porción asintótica indica que el veneno comienza a adsorberse en las partes no activas de la superficie del catalizador, - habiéndose saturado ya los centros activos. Por ésta causa se tiene de a un valor límite de desactivación.

Cabe, señalar que la expresión anterior, es aplicable a todos los sistemas estudiados, en nuestras condiciones de reacción para tiempos inferiores a 12 minutos.

### 3.- Cálculo de $X_0$ y $\beta$ .

Para la determinación de los parámetros  $X_0$  y  $\beta$ , característicos de cada sistema, se ha utilizado la ecuación 3 - 6 en forma logarítmica para  $t < 12$  minutos.

$$\log X = \log X_0 - \frac{\beta t}{2,303}$$

De la representación de  $\log X$  frente  $t$ , se obtiene una recta, de

cuya ordenada se puede deducir el valor de  $X_0$  y de  $\beta$ .  
 te se obtiene el valor de  $\beta$ .

$X_0$  = ordenada

$\beta$  = pendiente x 2,303

En la fig. 52 se muestra la representación gráfica de  $\ln X$  (%) frente a  $t$  (min.) para todos los catalizadores así como los valores de  $X_0$  y  $\beta$  obtenidos.

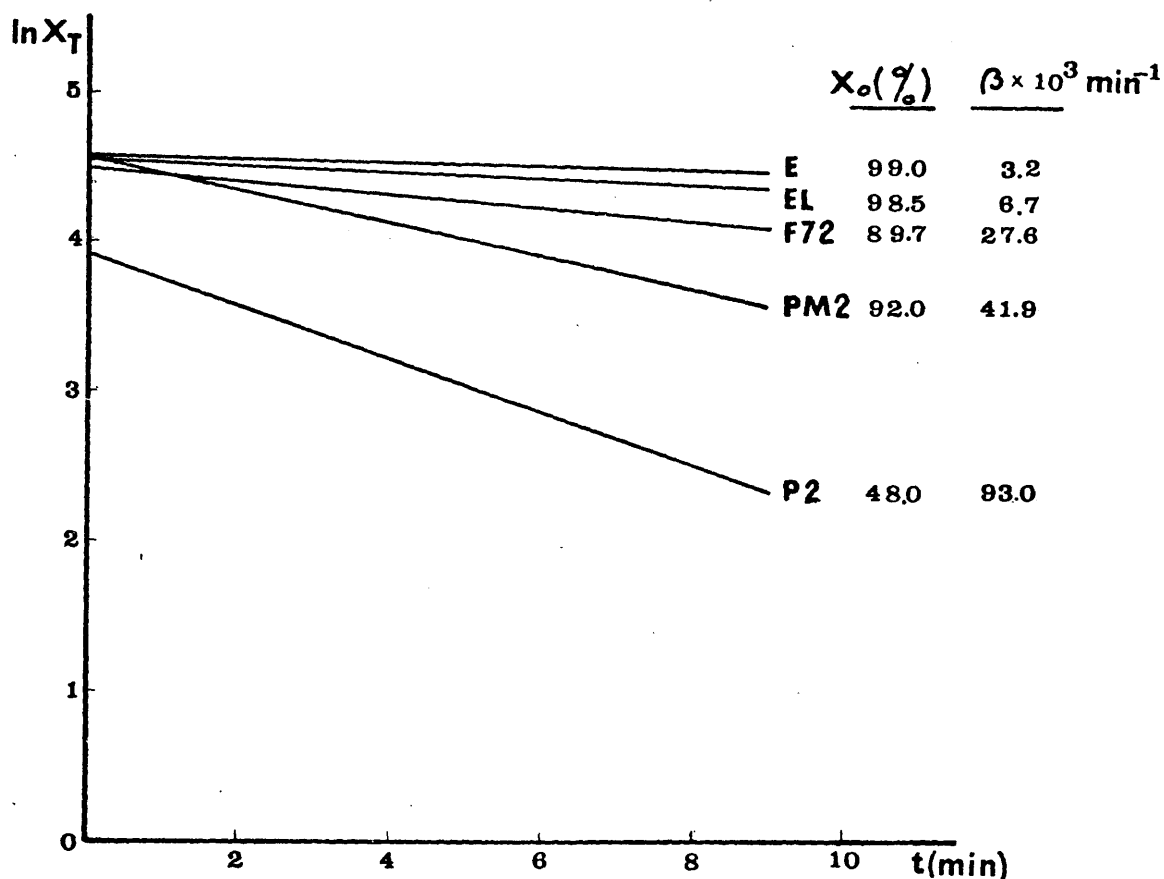


Fig. 52 .-Desactivación de los sistemas de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  con el tiempo de reacción.

Los valores calculados de  $X_0$  y  $\beta$  aparecen en la tabla XXIV

A la vista de los valores calculados para  $\beta$  y  $X_0$ , que aparecen representados en la tabla XXIV puede decirse que los catalizadores sintetizados en medio de óxido de propileno P2 y PM2 -

tetizados en medio de óxido de etileno - E y EL - manifestando el sintetizado en un medio amoniacal - F72 - un valor intermedio entre ambos.

---

TABLA XXIV

Valores de  $X_o$  y  $\beta$ , calculados para los distintos catalizadores, en la reacción de craqueo de p-cimeno.

<u>CATALIZADOR</u>	<u><math>X_o</math> (%)</u>	<u><math>\beta</math> (min.<sup>-1</sup>)</u>
E	99,0	0,0032
EL	98,5	0,0067
F72	89,7	0,0276
PM2	92,0	0,0419
P2	48,0	0,0930

---

En la tablaXXV se relacionan los valores de los parámetros  $X_o$  y  $\beta$ , con las características ácidas del catalizador, determinadas por adsorción de amoníaco, a una temperatura dada.

---

TABLA XXV

Relación entre  $X_o$ ,  $\beta$ , y las características de acidez superficial de los catalizadores.

<u>CAT.</u>	<u><math>X_o</math> (%)</u>	<u>acidez (frente a meq./g.)</u>	<u><math>\beta</math>(min.<sup>-1</sup>)</u>	<u>Densidad <math>\times 10^3</math> de centros ácidos en meq./m<sup>2</sup>.</u>
E	99,00	2,62	0,0032	6,6
EL	98,50	2,16	0,0067	5,3
F72	89,70	1,49	0,0276	5,1
PM2	92,00	1,93	0,0419	4,1
P2	47,00	0,88	0,0930	1,8

---

Se observa que la conversión inicial obtenida para cada catalizador está en función de su acidez, mientras que la secuencia de velocidades de desactivación, dada por  $\beta$ , está en el mismo orden que la densidad ácida superficial, expresada en meq/m<sup>2</sup>, para cada catalizador.

Puede decirse, por tanto, que los catalizadores con mayor densidad de centros ácidos son los que menos se desactivan con el tiempo de reacción.

#### 4.- Propiedades químico-texturales de los catalizadores

SiO<sub>2</sub>-AlPO<sub>4</sub> después de ser utilizados en una reacción.

##### a.- Sin regenerar

Se han medido la superficie específica y la acidez de los catalizadores utilizados en una reacción, ambas propiedades son las responsables de la denominada conversión residual -  $X_{\infty}$  -. Para ello, se procedió a la determinación de la S. esp. de los catalizadores con carbón depositado en su superficie, comparando ésta magnitud con la de los catalizadores vírgenes. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla XXVI

TABLA XXVI

Superficie específica de los catalizadores después de ser utilizados en una reacción de craqueo de p-cimeno.

<u>Catalizador</u>	<u>S. esp. (virgen)</u> <u>m<sup>2</sup>./g.</u>	<u>S. esp. (con carbón)</u> <u>m<sup>2</sup>./g.</u>
E	395	390
EL	420	425
F72	310	305
PM2	465	468
P2	410	409

Se observa que la superficie específica de los catalizadores con carbón, presentan prácticamente valores idénticos a la de los catalizadores vírgenes.

Asimismo se ha determinado la acidez de los catalizadores (por el método Benesi) después de la reacción. Los resultados se dan en la tabla XXVII

---

TABLA XXVII

Acidez (en meq./g.) de los catalizadores, antes y después de ser utilizados en una reacción, frente a distintos indicadores.

catalizadores vírgenes

<u>Indicadores</u>	<u>F72</u>	<u>P2</u>	<u>PM2</u>	<u>E</u>	<u>EL</u>
p-aminoazobenceno	0,32	0,16	0,25	0,27	0,25
p-dimetilaminoazobenceno	0,32	0,19	0,25	0,27	0,26
Rojo Neutro	0,72	0,72	0,69	0,47	0,59

catalizadores con carbón

p-aminoazobenceno	0,24	0,12	0,20	0,20	0,19
p-dimetilaminoazobenceno	0,27	0,16	0,21	0,23	0,22
Rojo Neutro	0,76	0,74	0,85	0,70	0,63

---

Se observa que la acidez frente a p-aminoazobenceno ( $pK_a = 2,8$ ) y p-dimetilaminoazobenceno ( $pK_a = 3,3$ ) disminuye en todos los catalizadores. Esta disminución no es muy acentuada. Por el contrario frente a rojo neutro, la acidez si incrementa.

En la tabla 28 se da la relación de las variaciones de acidez en %, experimentadas por cada catalizador.

TABLA XXVIII

Variaciones de acidez en % experimentadas por los catalizadores, después de una reacción.

<u>pKa Ind.</u>	<u>F72</u>	<u>P2</u>	<u>PM2</u>	<u>E</u>	<u>EL</u>
2,8	- 25	- 25	- 24	- 26	- 24
3,3	- 16	- 16	- 16	- 15	- 16
6,8	+ 8	+ 3	+ 7	+ 9	+ 7

Se observa que en todos los catalizadores con carbón depositado en su superficie, el número de centros ácidos hasta  $pka = 2,8$  y hasta  $pka = 3,3$  ha disminuido alrededor de un 25% y 16%, respectivamente, mientras que el número de centros ácidos valorados - hasta  $pka = 6,8$ , en la mayoría de los casos se ha incrementado en cantidades variables.

Se puede decir, por tanto, que en la desactivación de los sistemas  $SiO_2/AlPO_4$  sintetizados en diversos medios, tiene lugar una pérdida de la fuerza ácida de sus centros más ácidos, incrementándose el número de centros ácidos correspondientes a una constante de Hammett, de  $+6,8$ , pero en diferente forma, según los catalizadores. Este hecho es más acusado cuanto mayor es la fuerza ácida del centro.

Se ha representado la densidad ácida inicial del catalizador, - frente a su velocidad de desactivación, en la reacción de craqueo de p-cimeno encontrándose una relación lineal, conforme puede apreciarse en la fig.53

La relación encontrada entre el número de  $meq./m^2$  iniciales de cada catalizador y su velocidad de desactivación, y el descenso relativo de fuerza ácida experimentada en cada catalizador después de la reacción hace suponer que la desactivación del catalizador se realiza por una amortiguación paulatina y constante de la fuerza ácida de sus centros, con un factor constante de -

meq/  $10^{-3}$

6 x

5

4

3

2

1

pte.:  $.571 \times 10^{-2} \text{ meq} \times \text{min} / \text{m}^2$

+

20

40

60

80

$\beta \times 10^{-3}$

Fig. 53.-Relación entre la densidad ácida inicial y los coeficientes de desactivación



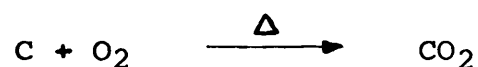
desactivación

$$f = .57 \times 10^{-2} \text{ meq. min./m}^2.$$

e igual para todos los sistemas estudiados. De ésta manera los catalizadores más afectados, los que más se desactivan, son los que poseen menor densidad de centros ácidos.

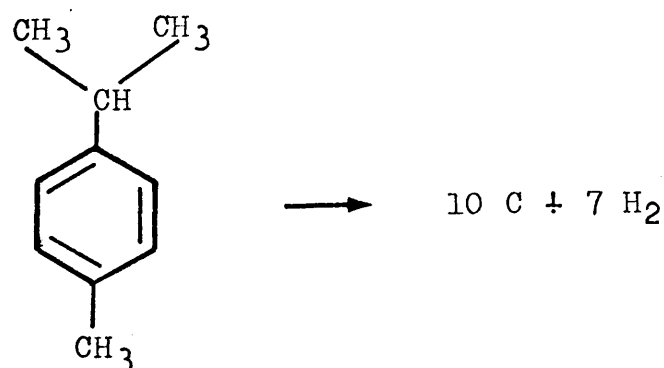
#### b.- Regenerados

Los catalizadores con carbón depositado en su superficie se han sometido a calcinación, en corriente de aire, durante 3 horas, a 650°C. con un flujo de 20 ml./min. De ésta manera se elimina el carbón depositado según la reacción.



Los gramos de carbón depositado en la superficie del catalizador se obtienen por diferencia de pesada del catalizador antes y después de ser sometido a calcinación.

El % de carbón depositado, sobre la alimentación fresca, se ha determinado de la forma siguiente: Si la reacción que conduce a la deposición de carbón en la superficie del catalizador, representada esquemáticamente es:



los gramos de alimentación que se carbonizan calculados por diferencia de pesada son:

$$X = \frac{P_M. \text{ p-cimeno } \times \text{ g. carbón obtenido}}{10. \text{ Pat. carbón}}$$

Si z son los gramos de alimentación fresca sometidos a reacción, el % de carbón depositado sobre alimentación fresca será

$$\% = 100 \times \frac{X}{Z}$$

---

#### TABLA XXIX

Relación del % de carbón depositado, sobre alimentación fresca, para cada uno de los catalizadores.

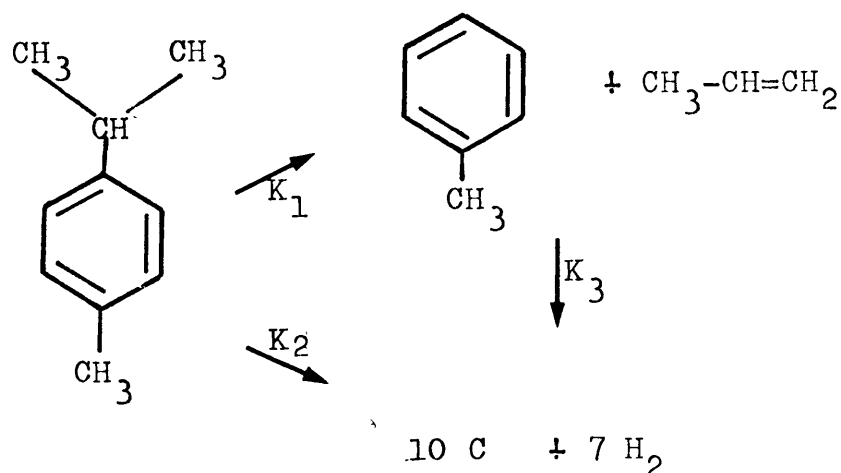
<u>CATALIZADOR</u>	<u>% CARBONIZACION</u>
P2	0,76
MP2	0,76
F72	0,78
E	0,79
EL	0,79

---

En la tablaXXIX se dan los valores de carbonización (en % de carbón depositado sobre alimentación fresca) para cada catalizador. Puede observarse que, en general, es el mismo valor para todos, dado el error experimental que llevan estas medidas.

Parece ser, por tanto, que la cantidad de carbón depositado sobre la superficie de los catalizadores es la misma para todos, independientemente de la naturaleza del catalizador y la densidad de centros ácidos que posee.

Si suponemos que en los centros activos tiene lugar el siguiente esquema de reacciones:



Parece ser que el catalizador no actúa sobre las constantes de velocidad K<sub>2</sub> y k<sub>3</sub> que conducirían a carbón depositado en la su perficie, sino que éstas reacciones se producen con independen cia a la de craqueo, que viene regulada por k<sub>1</sub>.

De ésta manera la desactivación del centro activo irá producién dose con independencia de su naturaleza y fuerza ácida, afectán dose más - y por lo tanto dando valores superiores de  $\beta$  - los sistemas que menor densidad de centros ácidos poseen; disminu yendo la fuerza ácida del centro paulatinamente, en todos los catalizadores.

Una vez regenerados los catalizadores, se han determinado su su perficie específica y acidez, cuyos valores aparecen en las ta blas XXX y XXXI, respectivamente.

Se observa que tanto la superficie específica como la acidez - frente a los diferentes indicadores se recupera, en todos los catalizadores, al ser regenerados.

TABLA XXX

Superficie específica de los catalizadores regenerados.

<u>Catalizador</u>	<u>S. esp. (m<sup>2</sup>./g.) vírgenes</u>	<u>S. esp. (m<sup>2</sup>./g.) regenerados</u>
E	395	392
EL	420	425
F72	310	309
PM2	465	465
P2	410	407

TABLA XXXI

Acidez, en meq./g., de los catalizadores regenerados, frente a distintos indicadores.

<u>Indicadores</u>	<u>F72</u>	<u>P2</u>	<u>PM2</u>	<u>E</u>	<u>EL</u>
p-aminoazobenceno	0,32	0,16	0,25	0,26	0,25
p-dimetilaminoazobenceno	0,32	0,19	0,26	0,27	0,26
Rojo neutro.	0,70	0,72	0,69	0,47	0,59

5.- Comparación de los resultados obtenidos, con los de otros catalizadores.

Finalmente para contrastar los resultados obtenidos con nuestros catalizadores, se han realizado ensayos, en las mismas condiciones de reacción, con ortofosfatos de aluminio puros sintetizados por Marinas (47).

Los catalizadores denominados B y S están constituidos por ortofosfato de aluminio puro y han sido precipitados con óxido de -

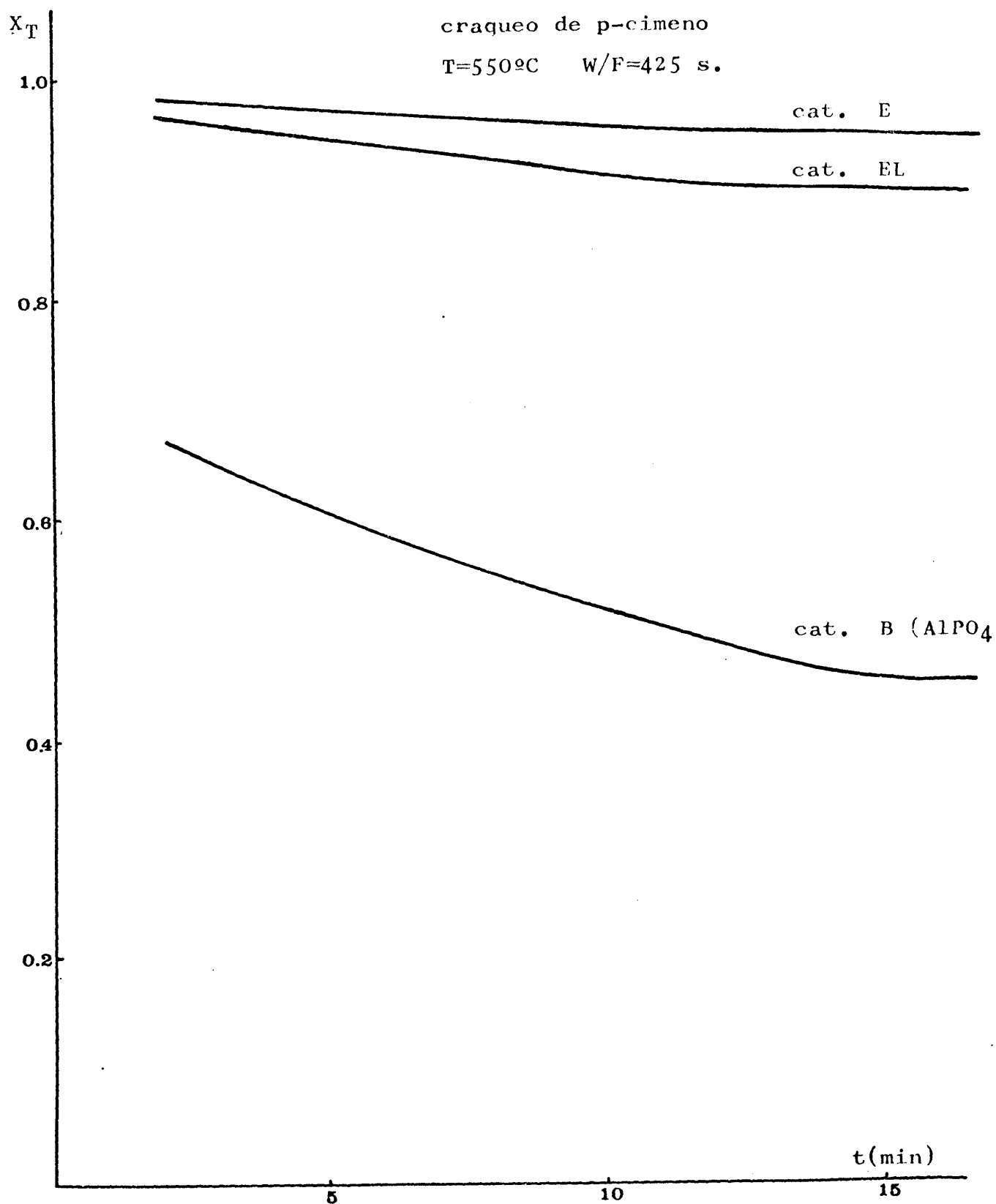


Fig. 54.- Desactivación de los catalizadores obtenidos en óxido de etileno con el tiempo de reacción.

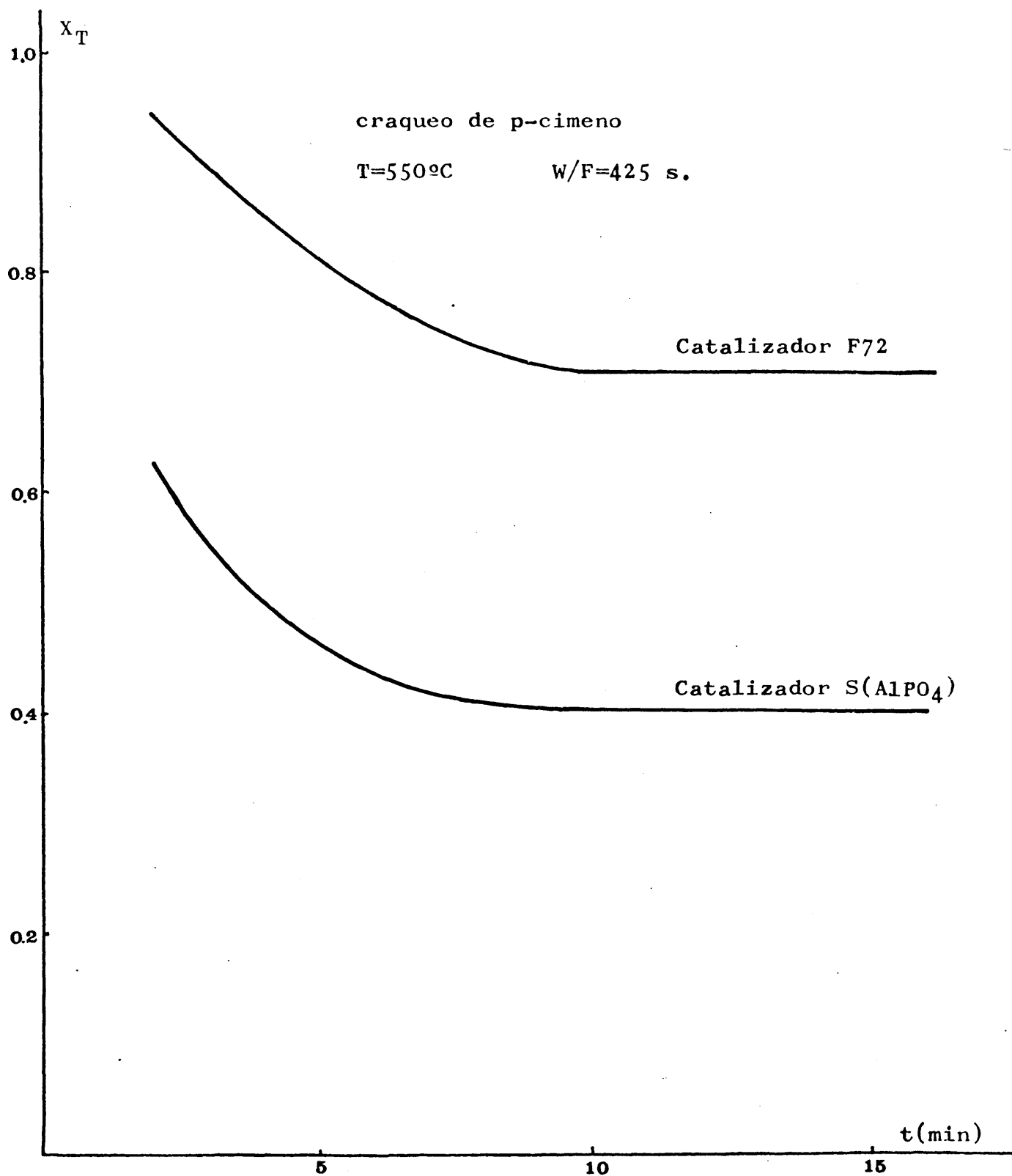


Fig. 55.- Desactivación de los catalizadores obtenidos en medio amoniacal con el tiempo de reacción

de etileno y amoníaco, respectivamente, de forma similar a nue  
stros sistemas E, EL y F72.

Las curvas de variación de la conversión, con el tiempo de reacci  
ón, para los catalizadores B y S, se dan en las figuras 54 y  
55, respectivamente.

---

TABLA XXXII

Comparación de los parámetros de desactivación de los diferentes  
catalizadores, en función del tiempo, en la reacción de craqueo  
de p-cimeno.

<u>CATALIZADOR</u>	<u>% AlPO<sub>4</sub></u>	<u>X<sub>o</sub> (%)</u>	<u><math>\beta</math> (min.<sup>-1</sup>)</u>	<u>X<sub>∞</sub><sup>t</sup> (%)</u>
S	100	57	0,0461	38
F72	20	89	0,0276	65
B	100	73	0,0320	45
E	20	98	0,0032	75
EL	20	99	0,0067	88

---

Operando de forma similar a la realizada con los sistemas de sí-  
lice - ortofosfato de aluminio se han calculado X<sub>o</sub> y  $\beta$  cuyos valo  
res aparecen en la tabla XXXII.

Se observa que los catalizadores de sílice - ortofosfato de alu-  
minio, presentan mejores valores de conversión inicial, se desact  
ivan más lentamente y dan mayor conversión residual que los or-  
tofosfatos de aluminio puros sintetizados por un procedimiento sem  
ejante al de los sistemas.

Por todo lo cual podemos concluir confirmando que los sistemas -

$\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  mejoran los resultados obtenidos con los ortofosfatos de aluminio puros, como catalizadores, en el craqueo de p-cimeno.

#### IV.5.- DESACTIVACION DE LOS SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , POR BASES DE LEWIS CONTENIDAS EN LA ALIMENTACION.

##### I.- Ensayos realizados con el catalizador P2.

Utilizando el reactor descrito anteriormente, y operando en las mismas condiciones de trabajo -  $W/F = 425 \text{ seg.}$ ,  $T = 550^\circ\text{C.}$ , caudal de alimentación  $1 \text{ ml./85 seg.}$ , caudal de arrastre de nitrógeno =  $6 \text{ ml./seg.}$  - se ha sometido al catalizador P2 a reacciones de craqueo de p-cimeno contiendo piridina en concentraciones de 0,1%, 0,5% y 1% en volumen, respectivamente.

Tomando muestras a distintos tiempos de reacción ( $t = 0$  cuando entra la primera gota en el sistema de reacción), y analizando los productos líquidos colectados se obtienen las curvas de conversión a tolueno, frente al tiempo de reacción. Dichas curvas aparecen representadas en la fig. 56.

Puede apreciarse que la presencia de piridina, incluso en pequeñas concentraciones, afecta grandemente a la actividad del catalizador, tanto más cuanto mayor es la concentración de piridina en la alimentación. En efecto, la actividad del catalizador es tanto menor, cuanto mayor es el % de piridina presente.

Procediendo de la misma manera, se ha sometido al catalizador P2, a reacciones de craqueo de p-cimeno añadiendo cantidades variables de tiofeno a la alimentación.

Se obtienen las curvas de variación de la conversión a tolueno, frente al tiempo de reacción, que aparecen en la fig. 57. De la misma manera que en el caso de la piridina, la desactivación es tanto mayor cuanto mayor es la proporción de tiofeno añadido.

En el caso de utilizar tiofeno como agente envenenante, se detectan trazas a éste compuesto entre los productos líquidos co-



# CATALIZADOR P2

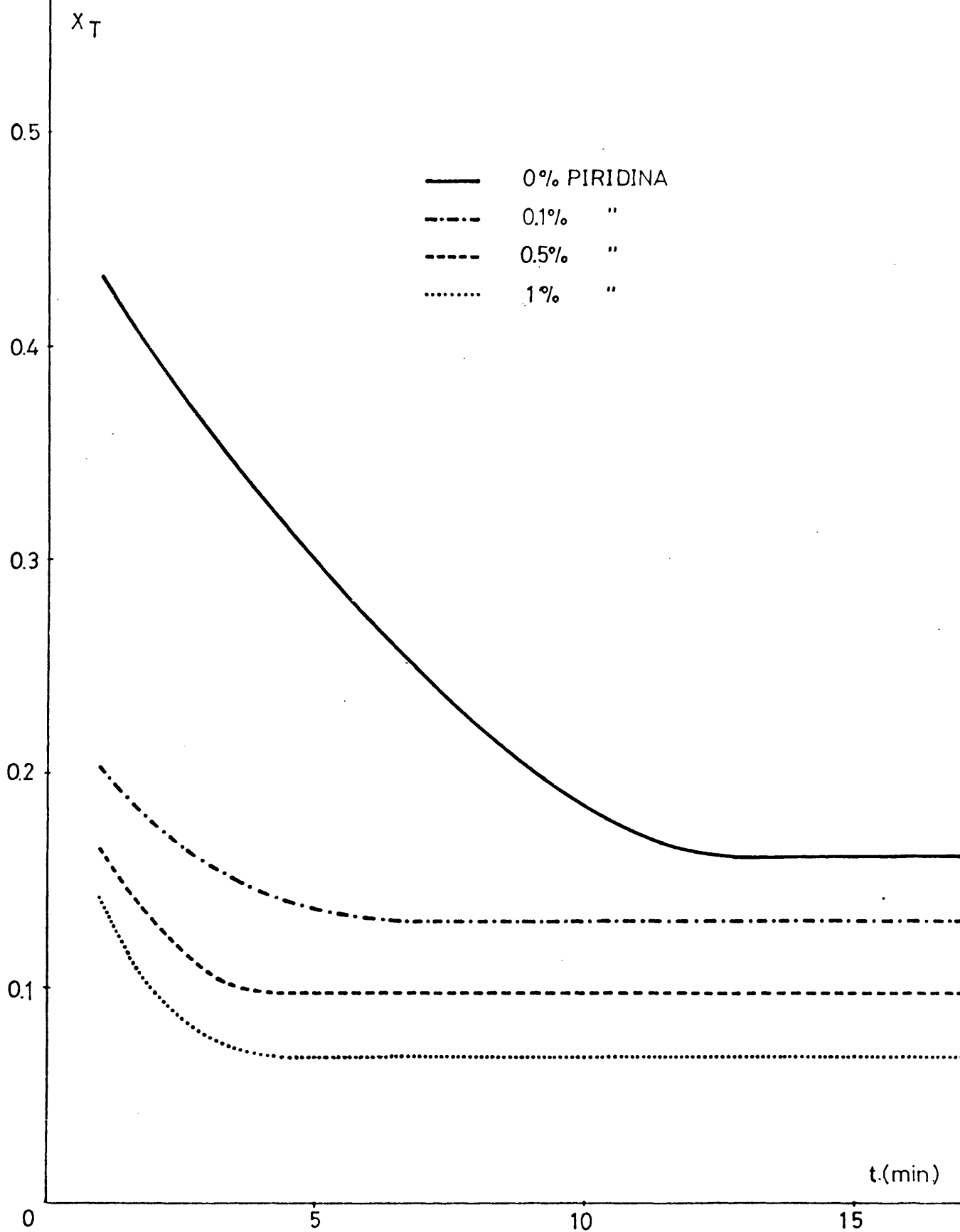


Fig. 56 .- Variación de la conversión con el tiempo de reacción, según la concentración de veneno en la alimentación. CAT. P2.

# CATALIZADOR P2

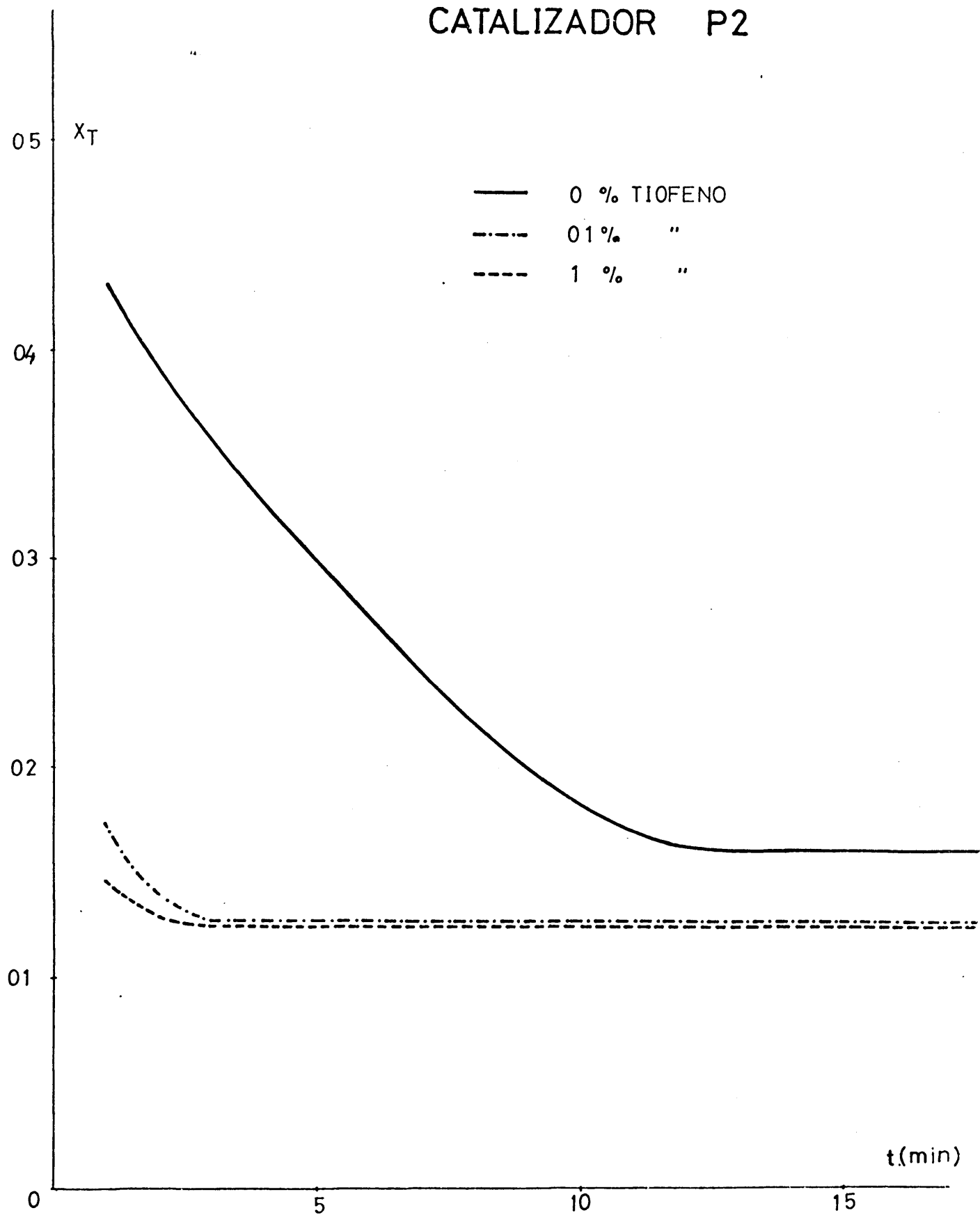


Fig. 57 .- Variación de la conversión con el tiempo de reacción, según la concentración de veneno en la alimentación.CAT. P2.

lectados en la reacción. Este hecho, que no sucede con la piridina, parece indicar que el tiofeno se quimisorbe más debilmente sobre el catalizador que aquella base nitrogenada.

## 2.- Desactivación de los catalizadores $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , por piridina y tiofeno contenidos en la alimentación.

A la vista de los resultados obtenidos en los ensayos de desactivación del catalizador P2 por piridina y tiofeno, se han realizado ensayos con los demás catalizadores, sometiéndolos a reacciones de craqueo de p-cimeno conteniendo 0,5%, en volumen, de piridina y tiofeno, respectivamente, y manteniendo constantes todas las variables de operación utilizadas con el catalizador P2.

En las figuras 58,59,60 y 61 se dan las curvas de variación de la conversión a tolueno, con el tiempo de reacción, para los catalizadores E, EL, PM2 y F72, respectivamente y comparándose éstas curvas con las de desactivación de cada catalizador, en ausencia de bases.

Puede apreciarse que el tiempo en que se alcanza el valor de conversión residual (para una temperatura de  $550 \pm 10^\circ\text{C}$ . y un  $W/F = 425$  s.) es menor ( $t = 9$  minutos) en el caso de utilizar 0,5% de piridina o tiofeno, cuya acción contribuye conjuntamente con la deposición de carbón a la desactivación del catalizador, que cuando la desactivación es debida únicamente a un proceso de carbonización.

Se observa asimismo que la conversión inicial a tolueno,  $X_0$ , ha disminuido en todos los catalizadores respecto a los valores de conversión inicial obtenidos en ausencia de sustancias básicas en la alimentación. También se observa que los valores de conversión residual, cuando se añaden venenos, son menores que los observados en ausencia de sustancias básicas en la alimentación.

De la misma forma que en las experiencias realizadas en ausencia de venenos básicos, se han procesado los datos de conversión a

## CATALIZADOR E

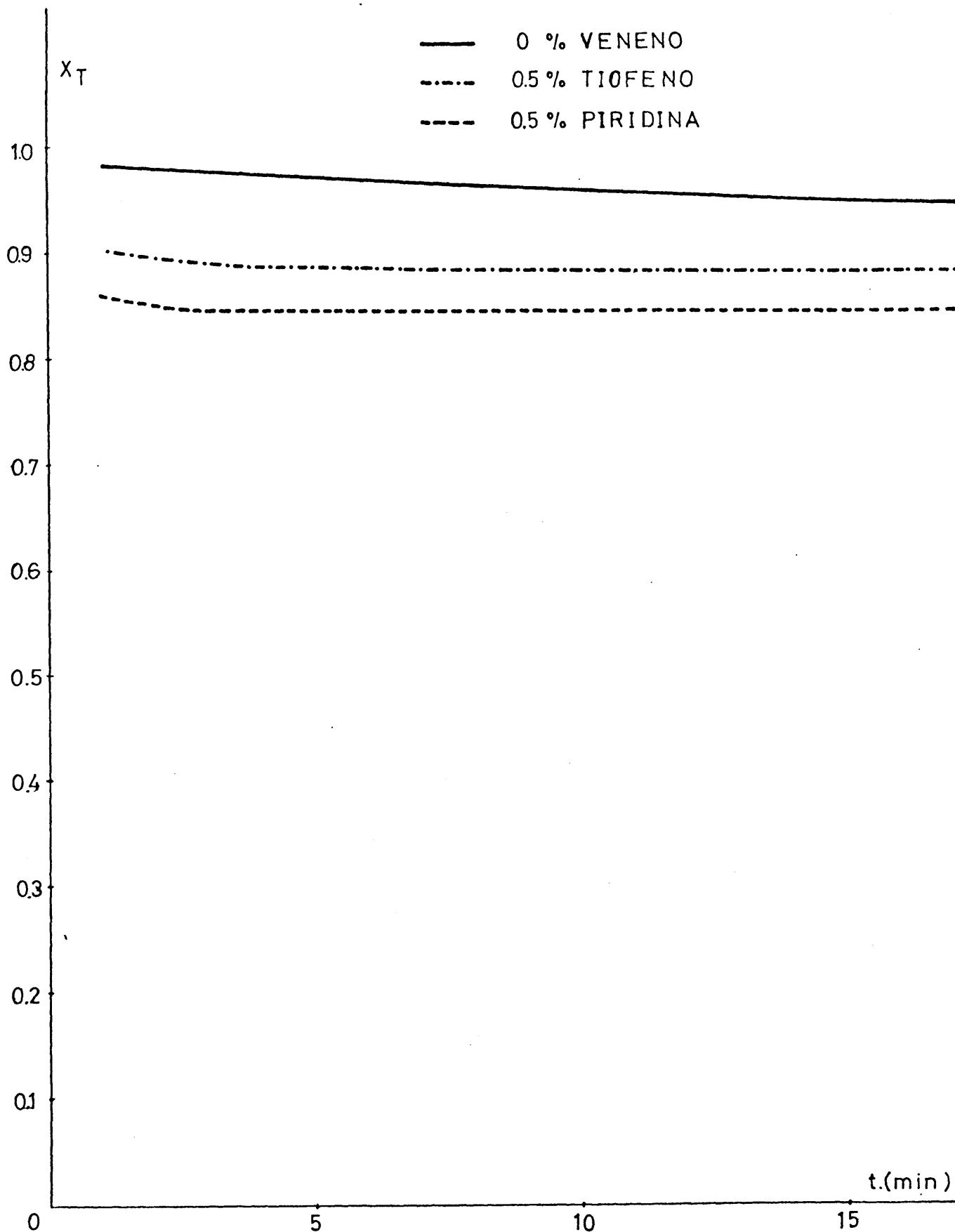


Fig. 58.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción, según la naturaleza del agente envenenante. CAT. E.

# CATALIZADOR EL

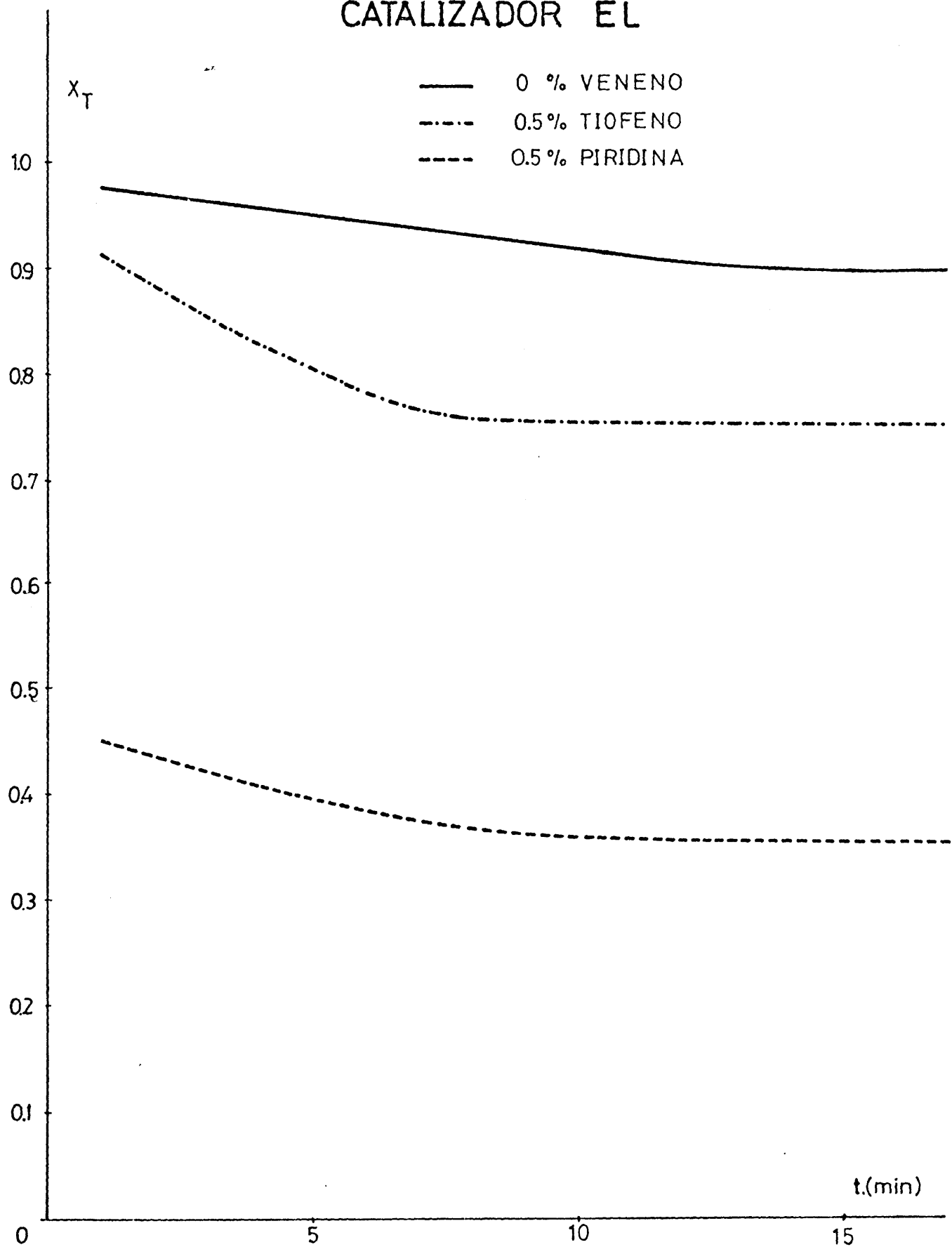


Fig. 59 .- Variación de la conversión con el tiempo de reacción, según la naturaleza del agente envenenante. CAT. EL.

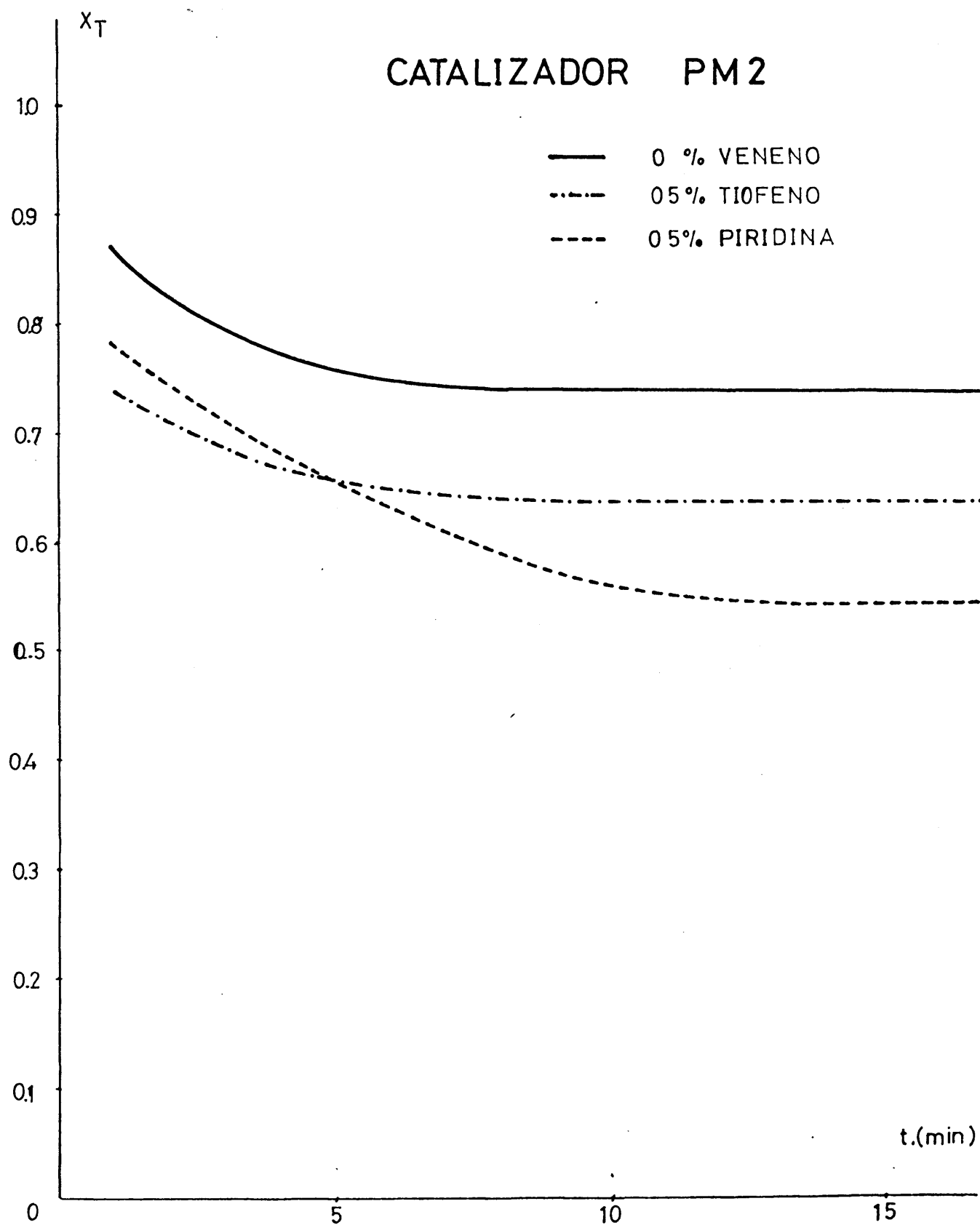


Fig. 60 .- Variación de la conversión con el tiempo de reacción, según la naturaleza del veneno.

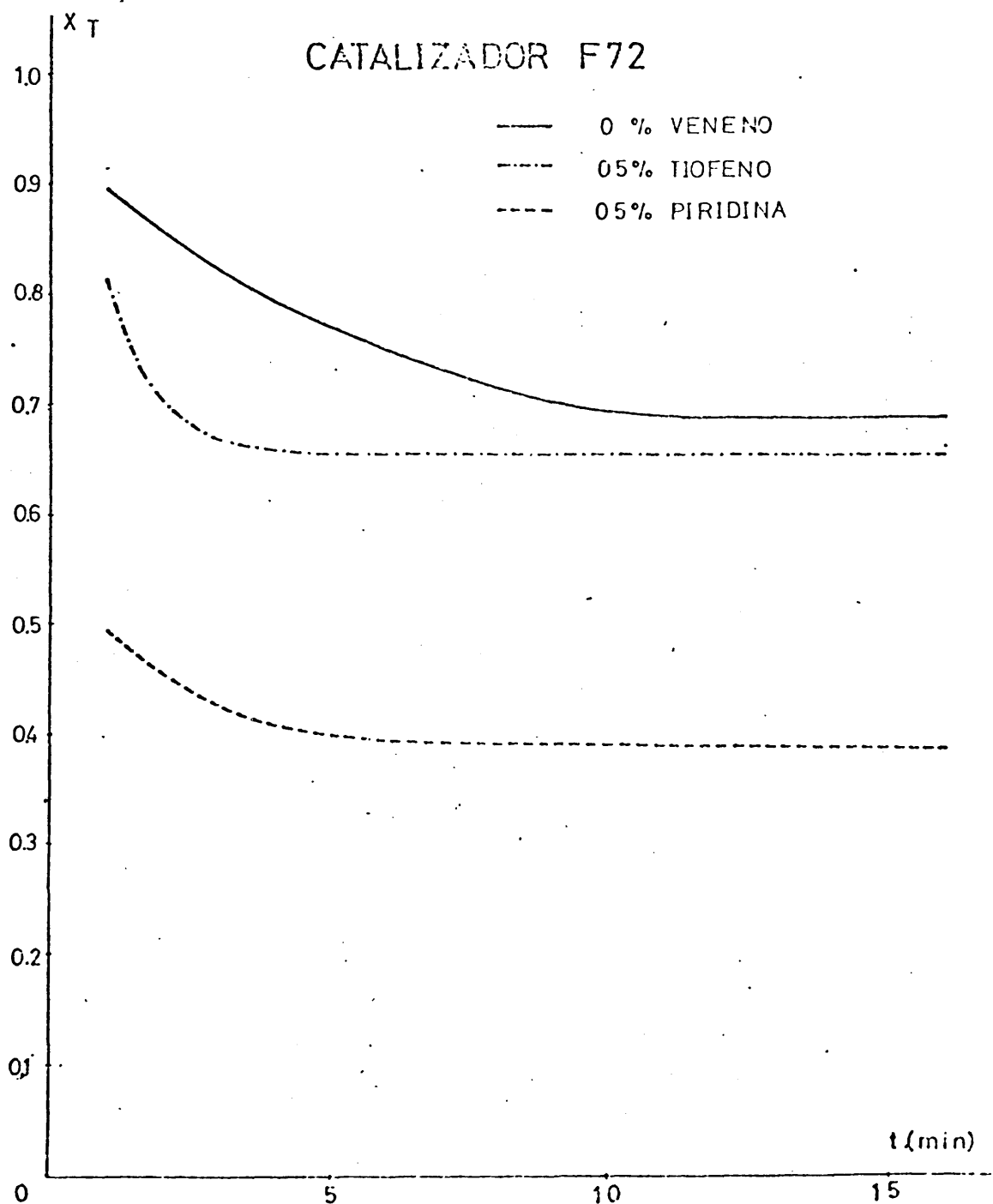


Fig. 61.- Variación de la conversión con el tiempo de reacción, según el agente envenenante. CAT. F72.

tolueno, con el tiempo de reacción, y se han ajustado a una serie de curvas tipo, que aparecen en la tabla XXII. La expresión matemática, que muestra, unos coeficientes de correlación más próximos a 1 y que menor desviación "standard" presenta, frente a los valores experimentales es

$$X = X_0 e^{-\beta_i t}$$

Expresión del mismo tipo que la encontrada para la desactivación de los catalizadores de sílice y ortofosfato de aluminio - por deposición de coque generado durante la reacción.

Los términos de la expresión encontrada poseen el mismo significado que en la expresión 3-6.

donde X = conversión a tolueno, a un tiempo t.

$X_0$  = conversión inicial ( $t = 0$ )

t = tiempo

$\beta_i$  = coeficiente de desactivación. Se denomina  $\beta_p$  al coeficiente calculado para la desactivación por acción de la piridina y  $\beta_T$  para la desactivación por tiofeno.

De la representación de  $\log. X$  frente a t, en la expresión para cada catalizador y agente envenenante, se han obtenido las rectas que aparecen en la fig 62 de cuyas ordenadas en el origen y pendientes se calculan  $X_0$  y  $B_{T, p}$  respectivamente. Los valores de  $X_0$  y  $\beta_{T, p}$  obtenidos se dan en las tablas XXXIII y XXXIV.

Se observa que los valores de conversión inicial obtenidos en la desactivación por tiofeno son mayores, en cada caso, que los obtenidos en la desactivación por piridina, pero la secuencia de valores de  $X_0$  obtenidos en ambos casos está en el mismo orden - que la secuencia de densidad ácida de los catalizadores.

Asimismo los valores de los coeficientes de desactivación, tanto de la piridina como del tiofeno, son tanto mayores cuanto menor es la densidad ácida del catalizador correspondiente. Comparando las curvas de desactivación de las diferentes catalizadores, por acción del tiofeno y piridina, se puede observar el ma



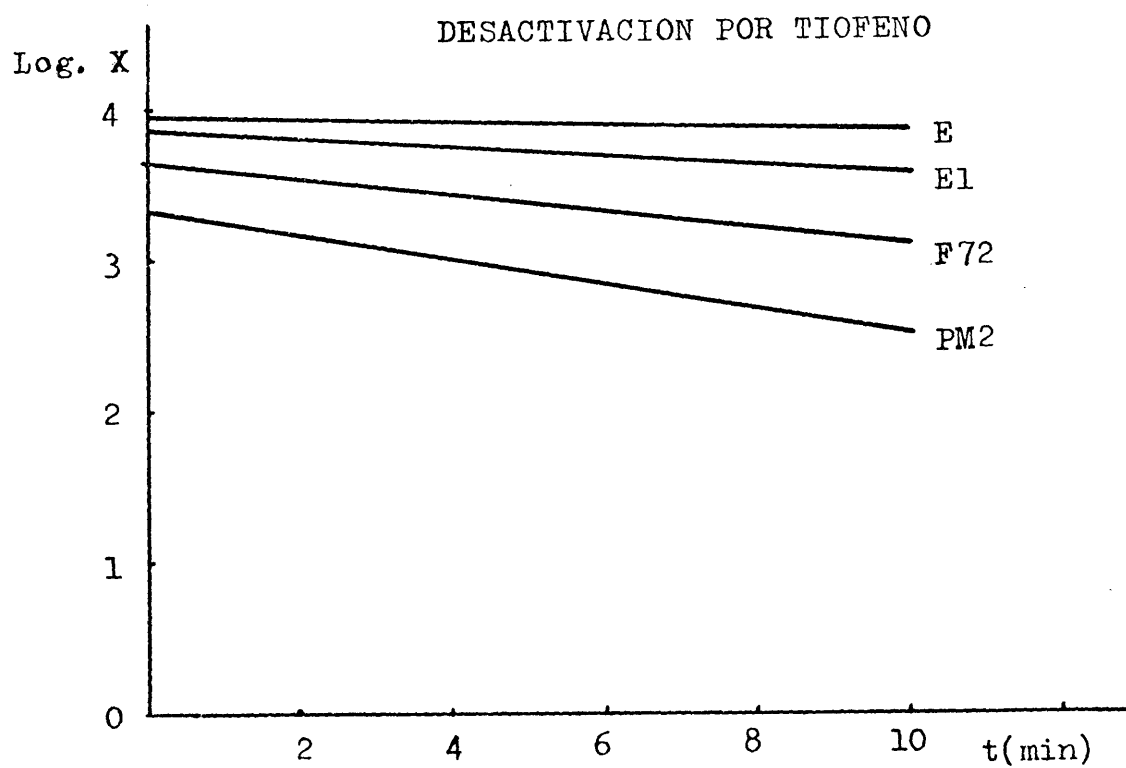
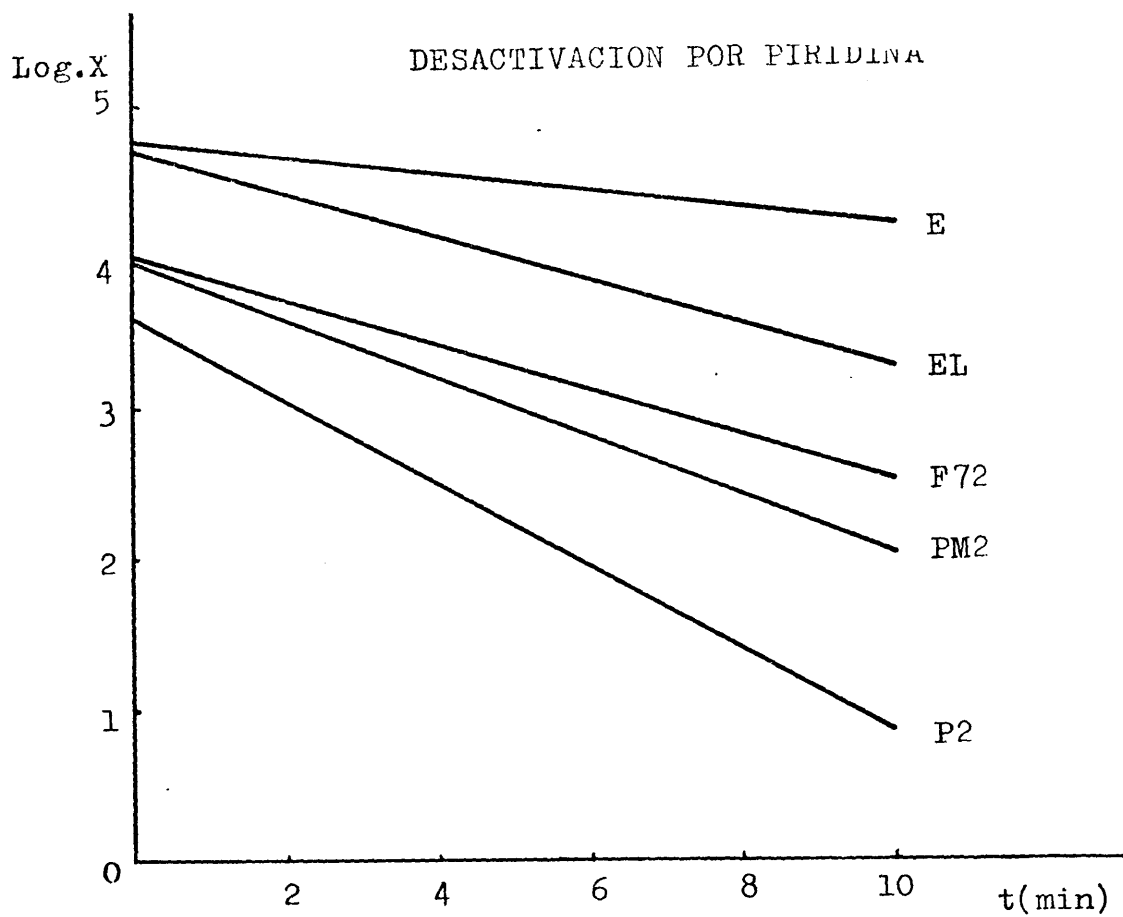


Fig. 62.- Desactivación de los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , por piridina y tiofeno, contenidos en la alimentación.

yor poder envenenante de ésta, y consiguientemente, una menor actividad residual. La piridina, con un momento dipolar de 2,02 Debyes puede anclarse a centros menos ácidos del catalizador que el tiofeno, que posee 0,55 Debyes, lo que justifica su mayor poder desactivante. En efecto, el tiofeno apenas se quimisorbe en los centros de menos fortaleza ácida (valorables con rojo neutro), lo que explica que éstos centros permanezcan activos frente a procesos de craqueo y el catalizador envenenado por tiofeno presenta una elevada actividad residual ( $X_{\infty}$ ).

TABLA XXXIII

Valores obtenidos de  $X_0$  y  $\beta_p$ , para la desactivación de los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  por acción de piridina (0,5% en volumen).

Catalizador	Coefficiente de correlación	$X_0$ (%)	$\beta_p (\text{min}^{-1})$	densidad ácida ( $\text{meq}/\text{m}^2$ ) superficial $\times 10^3$
E	0,9965	69,53	0,0056	6,6
EL	0,9819	50,54	0,0679	5,3
F72	0,9144	47,32	0,0809	5,1
PM2	0,9686	17,78	0,1109	4,1
P2	0,9807	16,50	0,2163	1,8

TABLA XXXIV

Valores de  $X_0$  y  $\beta_r$ , obtenidos para la desactivación de los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  por acción de tiofeno (0,5% en volumen)

Catalizador	Coefficiente de correlación	$X_0$ (%)	$\beta_r (\text{min}^{-1})$	densidad ácida ( $\text{meq}/\text{m}^2$ ) $\times 10^3$
E	0,9330	90,52	0,0041	6,6
EL	0,9008	90,58	0,0232	5,3
F72	0,9231	80,90	0,0337	5,1
PM2	0,9402	76,85	0,0422	4,1
P2	-----	22,53	-----	1,8

Por otra parte, como veremos más adelante, la quimisorción débil del tiofeno sobre los catalizadores, se traduce en un más fácil desbloqueo del centro activo envenenado por éste, respecto del de sactivado por piridina.

En lo que refiere a las dimensiones de uno y otro veneno -  $15,6 \text{ \AA}^2$  para la piridina y  $22,9 \text{ \AA}^2$  para el tiofeno - son aptas para su difusión a través del sistema poroso de nuestros sistemas y catalizadores. Sin embargo, la mayor superficie específica del tiofeno hace que en los catalizadores de menor superficie espécífica, F72, ésta se llegue prácticamente a saturar, en las condiciones de nuestras experiencias, cuando el % de tiofeno añadido a la carga supera el 0,5%, lo que se traduce en que aparezcan pequeñas proporciones de veneno entre los productos colectados.

### 3.- Propiedades químico-texturales de los catalizadores, después de una reacción de envenenamiento.

#### a.- Antes de ser sometidos a regeneración.

Se han determinado las propiedades texturales de los catalizadores, después de ser utilizados en una reacción de craqueo de p-cimeno conteniendo 0,5% en volumen de piridina y tiofeno, respetivamente, sin ser sometidos a regeneración.

El conocimiento de éstas magnitudes de los catalizadores, en esas condiciones, es importante ya que estos valores que podríamos llamar "residuales" son los responsables de la parte asintótica que manifiestan las curvas de  $X_T$  frente al tiempo de reacción.

Calculados los valores de S. específica de los catalizadores sin regenerar, se observa que no presentan variación alguna respecto a los encontrados para el mismo catalizador y la misma reacción en ausencia de veneno y que ya reproducimos en el apartado IV.3.4. Esta similitud de valores encontrada es la que cabría esperar debido a que la concentración de veneno - piridina o tiofeno - en

La acidez, por el contrario, sí experimenta en todos los catalizadores una variación sensible respecto a los valores presentados en los catalizadores vírgenes, como se aprecia en la tabla XXXV.

---

TABLA XXXV

Acidez, en meq./g., de los catalizadores frente a p-dimetilaminoazobenceno, después de intervenir en una reacción conteniendo piridina o tiofeno y sin regenerar.

<u>Catalizador</u>	<u>Virgen</u>	<u>Con 0,5% Piridina</u>	<u>Con 0,5% Tiofeno</u>
P2	0,19	0,11	0,15
PM2	0,25	0,19	0,24
EL	0,26	0,13	0,19
E	0,27	0,13	0,17
F72	0,34	0,15	0,20

---

Se observa que, en todos los catalizadores, la acidez frente a p-dimetilaminoazobenceno ( $pK = +3,3$ ) ó p-aminoazobenceno ( $pK = +2,8$ ) - frente a ambos en todos nuestros catalizadores la acidez en estado virgen es siempre la misma- disminuyen más por - envenenamiento en piridina que por tiofeno. A éste hecho contribuye también el que las determinaciones de acidez se hayan realizado con n-butilamina como base valorante, y el reactivo desplaza el tiofeno químisorbido sobre los centros activos de los catalizadores, por formar enlaces más fuertes con ellos, que el compuesto de azufre.

b.- Después de regenerados.

Se han determinado también las propiedades quimicotexturales de los catalizadores después de ser regenerados en corriente de -

aire, durante 30 minutos, a  $650 \pm 10^\circ\text{C}$ , con un flujo de  $15\text{ ml./min.}$

En la tabla XXXVI se dan los valores de S. específica obtenidos.

---

TABLA XXXVI

Superficie específica, en  $\text{m}^2/\text{g.}$ , de los catalizadores después de regenerados.

<u>Catalizador</u>	<u>Virgen</u>	<u>0.5% Piridina</u>	<u>0,5% Tiofeno</u>
F72	290	278	287
PM2	465	463	466
P2	410	412	412
E	395	297	396
EL	420	409	418

---

Puede observarse que los catalizadores de sílice ortofosfato de aluminio estudiados en la presente Memoria, recuperan totalmente su superficie específica al ser regenerados después de una reacción de craqueo de p-cimeno conteniendo 0,5% de piridina ó 0,5% de tiofeno.

Se ha determinado, por otra parte, la acidez de los catalizadores después de la regeneración, encontrándose los valores que se dan en la tabla XXXVII.

Se observa que, después de la regeneración, y la acidez de los catalizadores, en general, no ha variado sensiblemente, aunque se aprecia que los envenenados con piridina acusan más éste ligero descenso en la acidez que los envenenados con tiofeno.

TABLA XXXVII

Acidez de los catalizadores, en meq./g., frente a p-dimetilaminoazobenceno, después de ser regenerados.

<u>Catalizador</u>	<u>Virgen</u>	<u>0,5% Piridina</u>	<u>0,5% Tiofeno</u>
P2	0,19	0,19	0,19
PM2	0,25	0,23	0,22
EL	0,26	0,24	0,25
E	0,27	0,24	0,26
F72	0,32	0,29	0,30

4.- Desactivación de los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , por aminas aromáticas contenidas en la alimentación.

Utilizando el dispositivo experimental empleado en los ensayos de envenenamiento por piridina y tiofeno, se han realizado ensayos de craqueo de p-cimeno conteniendo diversas aminas aromáticas. Para ello se preparan disoluciones de éstas aminas, en p-cimeno, a concentración 0,85 M. Las aminas aromáticas utilizadas, con sus  $\text{pk}_b$  correspondientes a 25°C., se dan a continuación:

	<u><math>\text{pk}_b</math></u>
p-anisidina	8,82
p-toluidina	8,93
anilina	9,42
p-cloroanilina	10,19
0-nitroanilina	14,28

En las condiciones de  $T = 550 \pm 10^\circ\text{C}.$ , caudal de arrastre de  $\text{--N}_2 = 6 \text{ ml/sg.}$ , caudal de alimentación  $1 \text{ ml./85 seg.}$  ( $W/F = 425 \text{ g./g/s}$ ) se han realizado los ensayos de craqueo de p-cimeno, añadiendo a la carga de alimentación al reactor cada una de las aminas arri

ba señaladas, a concentración 0,85 M.

En la fig. se dan las curvas de desactivación del catalizador F72 con el tiempo de reacción, para cada una de las aminas empleadas.

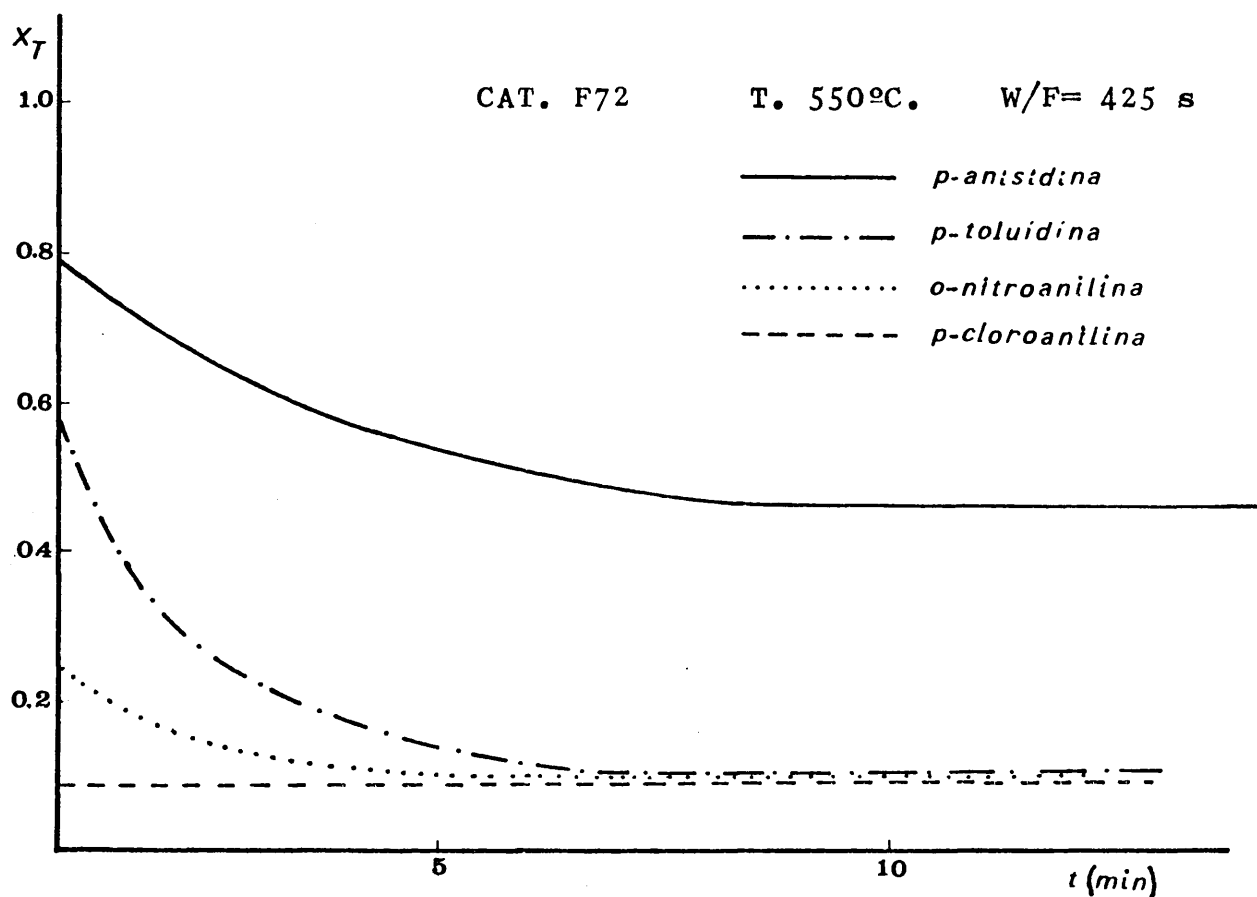


Fig. 63 .- Desactivación del catalizador F72 por diferentes bases de Lewis.

Puede observarse que si la desactivación del catalizador se realizase en orden a la basicidad de las aminas empleadas, - para un mismo tiempo de reacción se tendría.

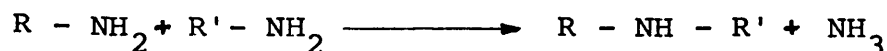
$X_{o\text{-nitroanilina}} > X_{p\text{-cloroanilina}} > X_{p\text{-toluidina}} > X_{p\text{-anisidina}}$

Sin embargo, no es éste el orden de desactivación observado, lo que parece indicar que la desactivación del catalizador no

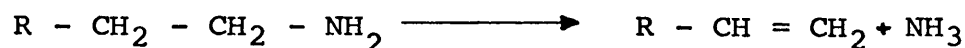
se realiza por la cuaternización directa de la amina al adsorberse sobre un centro activo.

Según Koobek (167), las aminas, en general, se pueden descomponer por efecto de la temperatura según dos reacciones competitivas.

a.- Desproporcionamiento.



b.- Desaminación.



Las aminas aromáticas, dada su estructura, no pueden sufrir desaminación, dando lugar, únicamente a descomposición por desproporcionamiento.

En ensayos realizados en blanco, en las mismas condiciones de reacción, hemos podido comprobar que las aminas aromáticas objeto de estudio, experimentan descomposición por efecto de la temperatura, produciéndose amoníaco y la amina aromática secundaria correspondiente.

La descomposición observada decrece en éste orden: p-cloroanilina (80%), p-nitroanilina (69%), p-anisidina (53%).

Si las aminas aromáticas 2<sup>as</sup> producto de la descomposición fueran las responsables de la desactivación del catalizador, el orden de desactivación sería el mismo que el señalado para las aminas primarias. Sin embargo, el tamaño molecular de éstas aminas (entre 19 y 24 Å) hace que sean inaccesibles a la mayoría de los poros del catalizador, por lo que resulta difícil pensar que éstas actúen como agentes envenenantes.

Parece ser que la desactivación del catalizador se produce por la presencia de amoníaco que se origina por la descomposición térmica de la amina.



Este hecho justifica los resultados experimentales obtenidos ya que la desactivación final observada en el catalizador F72 por la acción de o-nitroanilina, p-cloroanilina y p-toluidina es la misma en los tres casos, aunque el tiempo que tarda en alcanzarse una desactivación semejante final es diferente en cada caso, de acuerdo con la descomposición térmica de la amina.

En el caso de la p-anisidina, la curva de desactivación aparece muy por encima de las correspondientes a las otras aminas, lo cual está de acuerdo con la escasa descomposición de la misma, en nuestras condiciones de reacción.

**V.- CRAQUEO DE HIDROCARBUROS**

**ALQUILAROMATICOS**



ANALISIS E INTERPRETACION DE DATOS EXPERIMENTALES.

Los datos de una experiencia, en Catálisis heterogénea, pueden expresarse de dos formas: como conversión total o como datos diferenciales o de velocidad. Los primeros vienen determinados por la relación conversión (X) - tiempo espacial (W/F), con lo que la velocidad de la reacción para cada valor de W/F y conversión dados, puede calcularse midiendo la pendiente de la curva conversión — tiempo espacial.

En el caso de que se posea un sistema adecuado y, dependiendo de las características de una reacción determinada, la velocidad de la misma puede calcularse directamente. Se llega así a los denominados "datos diferenciales o de velocidad". Cada experiencia nos proporciona un dato sobre la velocidad del proceso en cuestión.

Para determinar un mecanismo de reacción, los datos cinéticos se pueden estudiar de diversas formas:

- 1.- Usando el método de las velocidades iniciales, que si no es concluyente puede servir para eliminar la mayoría de los mecanismos no válidos.
- 2.- Utilizando funciones de velocidad de reacción diferentes a las de las velocidades iniciales, para seleccionar una ecuación que describa el mecanismo de la forma más exacta posible.
- 3.- Utilizando la forma integrada de la ecuación de velocidad, para determinar qué ecuación se ajusta a los datos experimentales y evaluar las constantes de dicha ecuación.
- 4.- Empleando funciones integradas gráficamente.

Las dos primeras formas se aplican a los datos obtenidos en un reactor diferencial (aquel en el que la variación de la conversión a la entrada y salida del reactor es pequeña) y las dos últimas a los datos obtenidos en un reactor integral (aquel en el que la variación de la conversión a la entrada y salida del reactor es considerable). No obstante éste criterio para distinguir un reactor integral de otro diferencial no es definitivo, pudiendo transformarse uno sin solución de continuidad, en otro variando las condiciones de operación.

En el primer caso, es necesario obtener las velocidades iniciales. Estas se pueden calcular:

- a.- Midiendo la pendiente a la curva en el punto  $W/F = 0$  y  $X = 0$
- b.- Representando  $X/W/F$  frente  $W/F$  y extrapolando a  $W/F = 0$
- c.- Midiendo las pendientes de las tangentes a la curva  $X - W/F$ , a valores de  $W/F$  determinados y representando éstas pendientes en función de  $W/F$ , extrapolar de a  $W/F = 0$
- d.- Encontrando y diferenciando una función empírica de  $X - W/F$ .

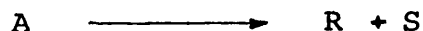
Ninguno de estos métodos presenta ventajas sobre los otros. Así, el primero es el más directo, aunque se aplica a una región de la curva  $X - W/F$ , poco precisa. En el segundo, no es necesario dibujar tangentes, aunque a veces la extrapolación resulta poco precisa.

El tercero es más adecuado cuando se opera a valores de  $W/F$  finitos, que son más exactos. Finalmente, el cuarto es aconsejable, si se encuentra la función adecuada.

Aunque el estudio de las velocidades iniciales es muy útil y puede servir para eliminar cierto número de mecanismos posibles, no es suficiente para determinar el mecanismo exacto ni para evaluar las constantes de la ecuación de velocidad. Es indispensable, en

la mayoría de los casos, el estudio de las velocidades de reacción distintas a la inicial, para lo que se recurre, en la mayoría de los casos, a la linealización de las ecuaciones de velocidad.

La ecuación que describe el proceso catalítico.



cuya expresión más simple de velocidad es

$$V = K \cdot P_A$$

puede linealizarse de la forma

$$P_A/V = a + bP_A + c P_R + d P_S$$

donde a, b, c y d son las constantes cinéticas y han de ser siempre positivas; V la velocidad de reacción;  $P_A$ , la presión parcial del reactante A ;  $P_R$  y  $P_S$  las presiones parciales de los productos de reacción R y S respectivamente.

Una vez obtenida esta ecuación reducida, el valor de sus constantes se obtiene por el método de mínimos cuadrados. Este método hay que aplicarlo a cada uno de los mecanismos propuestos y a las ecuaciones resultantes al suponer cada vez un paso como el determinante de la velocidad.

Todos los términos de la ecuación han de ser positivos; si alguno de ellos resulta negativo al resolver el correspondiente sistema de ecuaciones, esta ecuación y el mecanismo que representa deben ser desechados.

La ecuación o ecuaciones que mejor se ajusten a los resultados experimentales, se someten a un "test de significancia" para poder discriminar mejor entre ellas. Este tratamiento, de las ecuaciones complejo en extremo, consiste en determinar la probabilidad de obtener un valor numéricamente igual o mayor que los obtenidos para las constantes cinéticas. El diagnóstico de este ensayo conduce, en última instancia a la ecuación que mejor describe el proceso.



## V.2.- CRAQUEO DE HIDROCARBUROS ALQUILAROMATICOS SOBRE SISTEMAS $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ .

### 1.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

El sistema de hornos de craqueo utilizado es, en líneas generales, similar al diseñado por Alexander y Shimp (219), modificado de acuerdo con las exigencias de nuestro proceso. El esquema general del aparato se representa en la fig. 64 , describiendo se, a continuación, sus partes esenciales.

#### i.- Buretas de carga.

Tienen una capacidad de 50 ml. y están graduadas en décimas de mililitro. Van rodeadas de una camisa por la que puede circular un líquido que actúe de precalentador o refrigerante, según convenga. En su parte superior se conecta a una conducción de nitrógeno por una tabuladura lateral que acaba en un cono normalizado B - 14. Esta disposición de las buretas permite introducir en el reactor mezclas de las cargas contenidas en ellas. En su parte inferior existe una conexión capilar con una serie de llaves F, G, H, I, J, K, que regulan el caudal de alimentación.

#### ii.- Tubo de reacción.

Está formado por un tubo de vidrio Pyrex de 25 mm. de diametro interior y 28 mm. de diametro exterior, dividido en dos partes mediante una placa de vidrio agujereada.

La parte inferior, de 200 mm. de longitud, se encuentra rellena de anillos rasching, de vidrio Pyrex, que actúan de precalentadores y vaporizadores y acaba en un esmerilado B - 14 con el que se acopla a la línea de alimentación.

La parte superior, de 250 mm. de longitud, se encuentra rellena de catalizador, conectando con una boca B - 14 con los colectores de líquidos y el resto de la instalación.



El lecho del catalizador se obtura en la parte superior e inferior con dos porciones de lana de caolín de 0,1 g. cada una.

La temperatura en ambas zonas del reactor, se determina mediante los correspondientes termopares, alojados en pequeños tubos de vidrio, soldados en su pared interior al tubo de reacción.

### iii.- Horno de craqueo.

Consta de una carcasa metálica de 35 cm. de diámetro y 55 cm. de longitud, construida en acero refractario. En su interior se halla una sustancia aislante y una serie de ladrillos circulares superpuestos de 10cm. de altura, que disponen de 6 canales en fase.

La resistencia total del reactor es de 54,3 ohm, utilizándose hilo "Kanthal" de 0,8 ohm/mm. para la constitución de las 1.200 espiras que forman la misma. La potencia total del reactor es 2,5 Kw, distribuidos en 1,55 Kw para la cámara de reacción y 1 Kw para la zona de precalentamiento.

### iiii.- Colectores de productos.

El sistema posee dos colectores para productos líquidos y otros dos para gaseosos, habiéndose situado entre ambos dos "traps" de seguridad.

Los colectores de líquidos se sumergen en baños calefactores o refrigerantes, según convenga, de manera que se pueda coleccionar una fracción determinada. Los baños empleados han sido, para el primer colector, sílica a 170°C. y un baño de hielo-sal, para el segundo.

Los colectores de gases, se encuentran a temperatura ambiente. Su diseño permite almacenar gases en cualquier momento de la reacción, para ser posterior identificación.

### a.- Descripción de una experiencia.

Como ejemplo del método operatorio seguido, se describe una medida de actividad llevada a cabo con el catalizador F72.

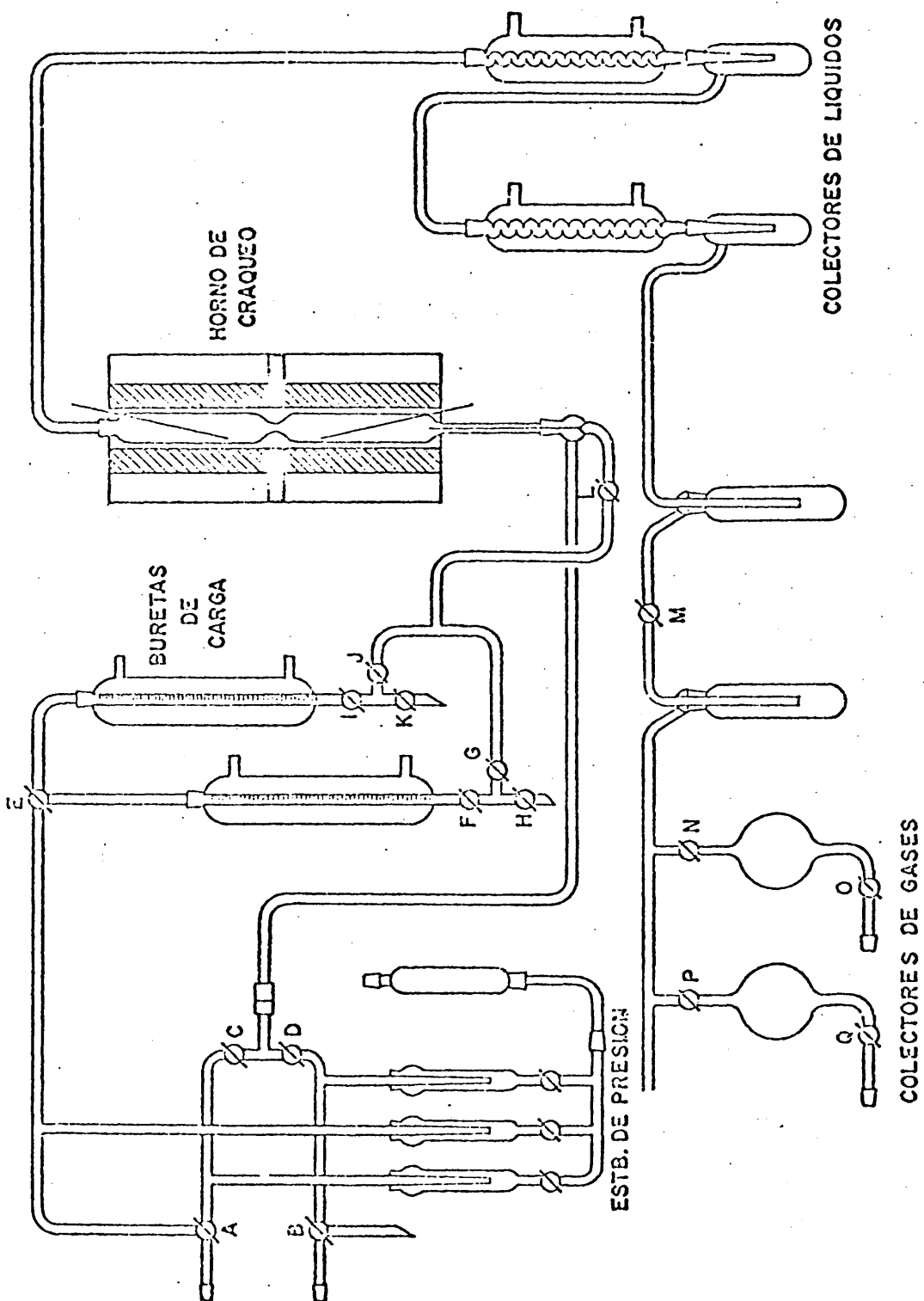


Fig. 64.-Esquema del dispositivo experimental utilizado en el craqueo de hidrocarburos y de gas-oil.



El catalizador, en polvo, con un tamaño de partícula entre 60 y 235 malla/cm<sup>2</sup>., se seca en estufa a 110°C. durante 30 minutos, para eliminar la mayor parte de humedad; se pesan, posteriormente, 6,0 g. del mismo, introduciéndose en el reactor. Sobre el lecho de catalizador se coloca 0,1 g., de lana de caolín, que actúa evitando el paso del catalizador a la línea. En la bureta se colocan 3 ml. de p-cimeno, realizándose el envase con la llave K.

Se pone en funcionamiento el circuito electrónico del reactor, fijando las temperaturas del precalentador y lecho de reacción en 500°C. y 550°C., respectivamente.

Mientras se alcanzan dichos valores, se purga el reactor con nitrógeno seco y manteniéndose, en lo sucesivo, en atmósfera de este gas al lecho de reacción; para ello se abren las llaves A y C y se cierra la D, disponiendo de sistema de forma que el nitrógeno salga a la atmósfera. Cuando se ha alcanzado la temperatura de trabajo, se regula el caudal de nitrógeno hasta que su valor sea de 6 ml/s. . Pasados 30 minutos de estas condiciones se introduce la alimentación en el reactor manejando convenientemente las llaves I y J, de forma que entre con caudal constante de 85 ml./s.

Los productos, líquidos se condensan en los colectores, llevándose a un cromatógrafo de gases para su posterior análisis.

Terminada la operación de craqueo, se procede a la regeneración del catalizador una vez pesado, para determinar el % de producto carbonizado, haciendo pasar a través del lecho catalítico, una corriente de oxígeno a 650°C 10°C..

#### b.- Análisis cromatográficos.

Para la valoración cuantitativa de los productos líquidos de reacción, se ha utilizado un cromatógrafo Hewlett - Packard, modelo 5770, provisto de detector de llama, con un columna de 2 m. de longitud y 1/4 " de diámetro, rellena con polifemileter sobre -

Chromosorb G, AW - DM cs 80/100. El caudal de nitrógeno, ha sido de  $1,1 \text{ cm}^3/\text{seg.}$

Los analisis cromatográficos se han efectuado con programación de temperaturas, partiendo de una temperatura inicial de  $90^\circ\text{C.}$  y con una velocidad de calefacción de  $4^\circ\text{C./min.}$ , hasta alcanzar  $130^\circ\text{C.}$  . Pasado este punto, el cromatograma se desarrolla en fase isoterma hasta su terminación.

#### c.- Caracterización de los productos de craqueo.

Para la caracterización de los productos de reacción se ha utilizado la técnica de espectrometría de masas, acoplada a la de cromatografía de gases.

Dada la simplicidad de los productos que resultan del craqueo de los hidrocarburos alquilaromáticos estudiados, la resolución de los espectros de masas no presenta dificultad digna de mención.

En el craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos sobre sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  se han caracterizado, en todas las experiencias realizadas, productos de origen catalítico y productos de origen térmico, variando la composición de éstos en la mezcla de reacción, según las condiciones de trabajo.

Como productos de reacción de origen catalítico se ha caracterizado benceno únicamente cuando se emplea como alimentación tolueno, etilbenceno, isopropilbenceno o tercbutilbenceno, y tolueno, cuando se utiliza p-cimeno.

Como productos de reacción de origen radicalico se caracterizaron estireno, p-toliletileno y 2-p-tolilporpileno como productos más significativos. Estos productos se consideran formados por efecto de la temperatura (218), y en ningún caso, la conversión total a estos compuestos superó el 2% sobre la conversión total.

Para ver la influencia de la temperatura en el proceso, se han realizado experiencias de craqueo de tolueno, etilbenceno, isopropilbenceno y tercbutilbenceno sobre el catalizador F72 a diferentes temperaturas, a un valor de  $W/F = 170$  s. . Los resultados de conversi3n total obtenidos frente a la temperatura de reacci3n se representan en la fig. 65 . Los puntos se han obtenido en intervalos de temperatura de 500 en 500C.

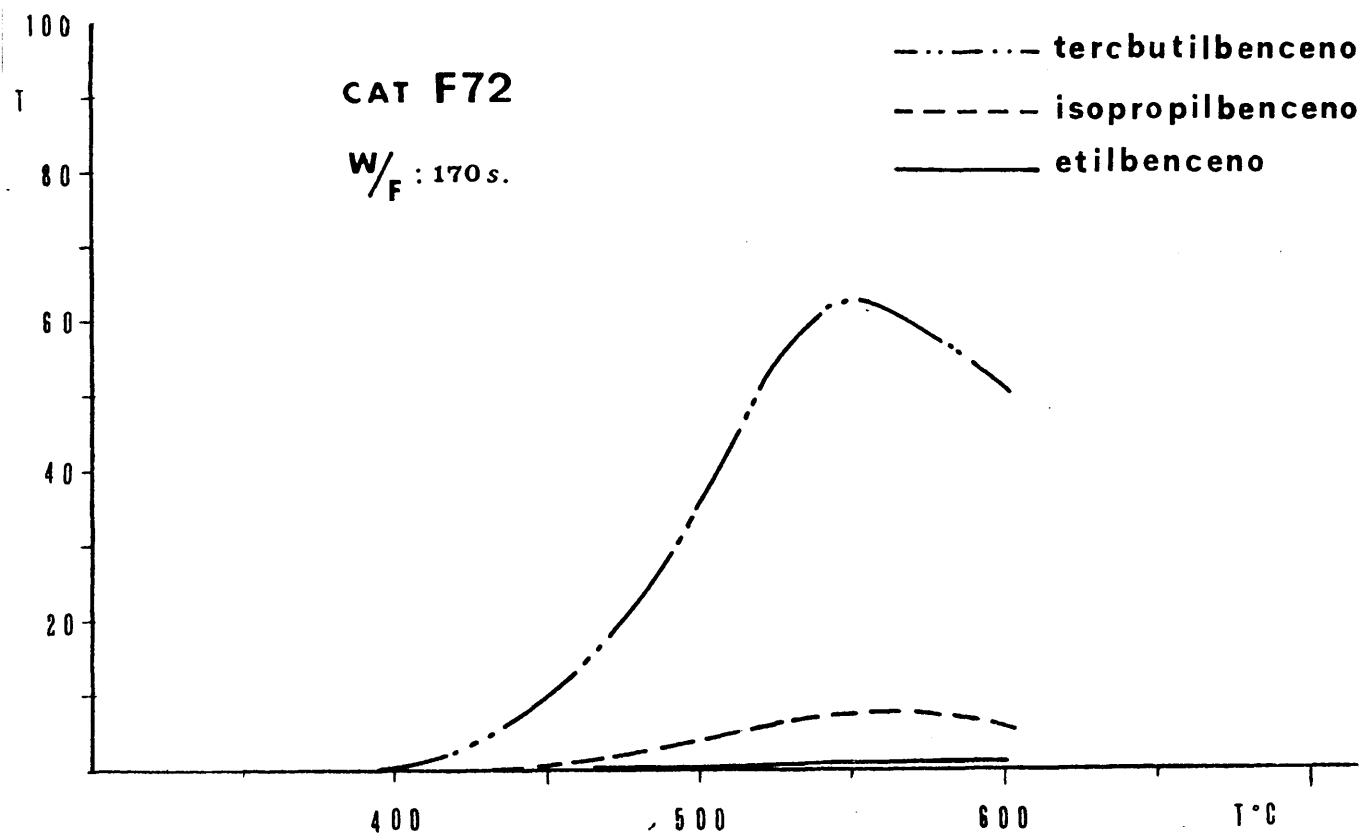
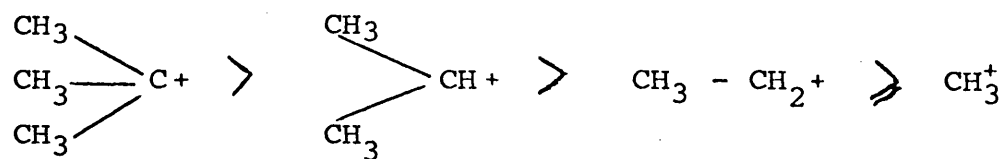


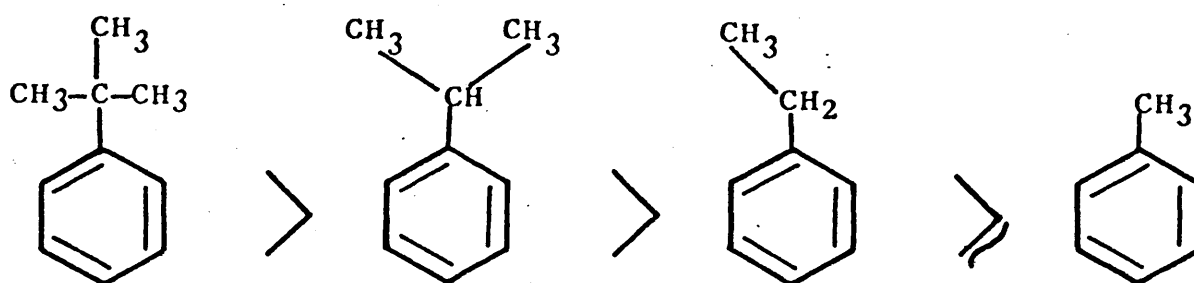
fig.65 .- Variaci3n de la conversi3n total con la temperatura de reacci3n.

Puede observarse que si bi3n la temperatura 3ptima de reacci3n (temperatura a la que mayor conversi3n total se obtiene) es - 550 100C. para todos los hidrocarburos estudiados, la conver

es mayor, cuanto más estable es el carbocatión que se origina por ruptura del enlace Carom. - Calif. (112). La secuencia de estabilidad según el carbocatión generado será:



Por lo que la secuencia de reactividad será



Los mecanismos aceptados para el proceso de craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos sobre un centro de Bronsted (109). Sobre un centro de Lewis (219), implican un movimiento de cargas que, independientemente de poseer mayor o menor carácter concertado, conducen a la creación de deficiencias electrónicas en el anillo aromático. La presencia en éste de grupos que neutralicen, de alguna manera, este efecto influirá en la reactividad del compuesto.

En la fig. 66 se han representado los valores de conversión

total, en el craqueo de cumeno y p-cimeno, frente a la temperatura de reacción, en las mismas condiciones de reacción.

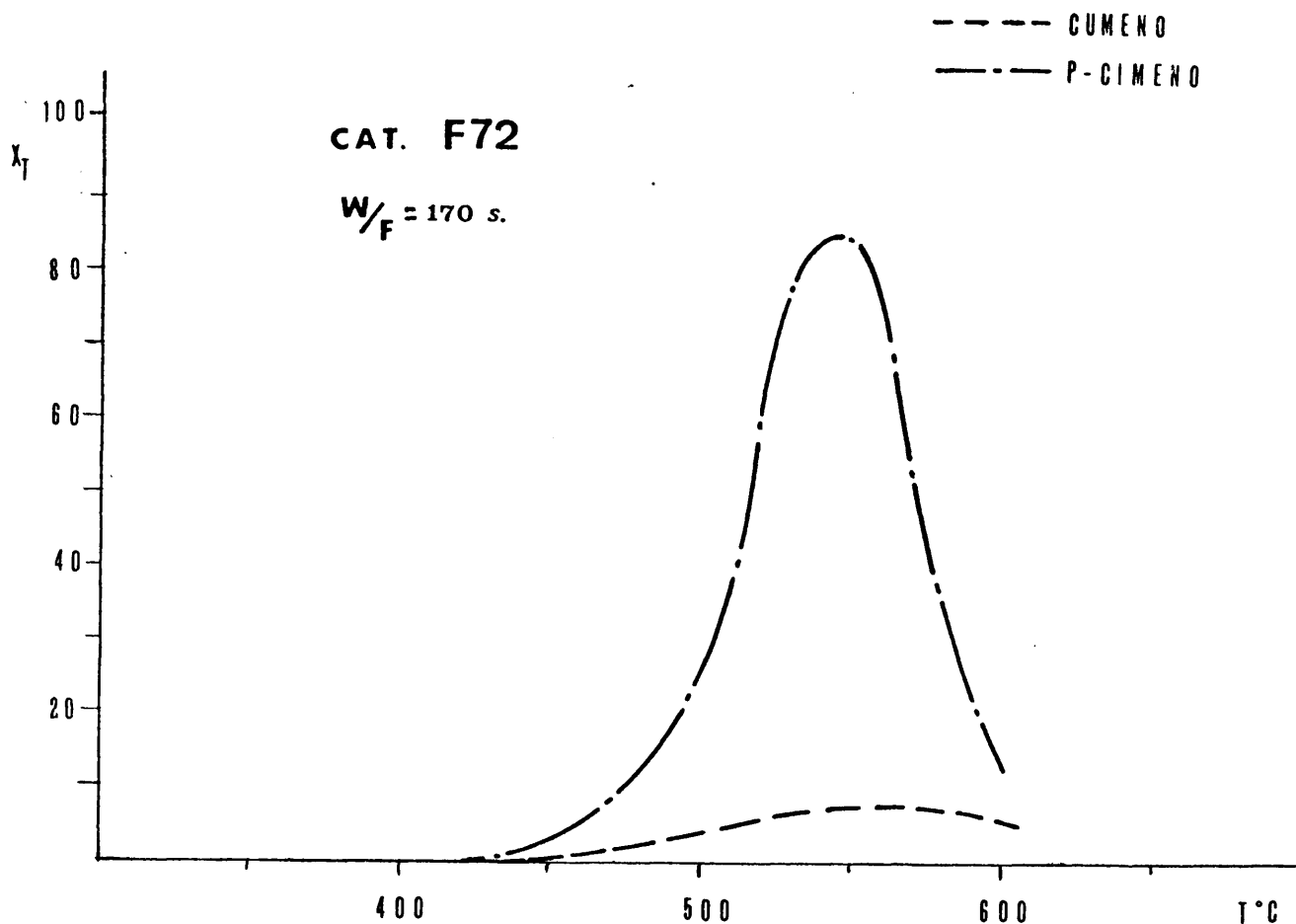


Fig.66 .- Variación de la conversión con la temperatura.

Puede observarse la clara influencia del grupo metilo en posición para, que en todo el intervalo de temperaturas considerado, conduce a una conversión total muy superior a la obtenida con el cumeno.

Este hecho se puede justificar por el efecto + I que posee el - grupo metilo que contribuye a la estabilización del estado de transición.



Así el p-cimeno conduce a conversiones mayores que su homólogo el cumeno, pero también envenena más el catalizador, como ya se vió en el capítulo IV, al conducir a tolueno como producto de reacción. De manera similar, se han obtenido las curvas de variación de la conversión total con la temperatura para diferentes sistemas -F72, PM2 y EL -, frente a una misma alimentación y a un  $W/F = 170 \text{ s.}$  . Los resultados obtenidos a intervalos de temperatura de  $50^\circ\text{C.}$ , se representan en la figura 67.

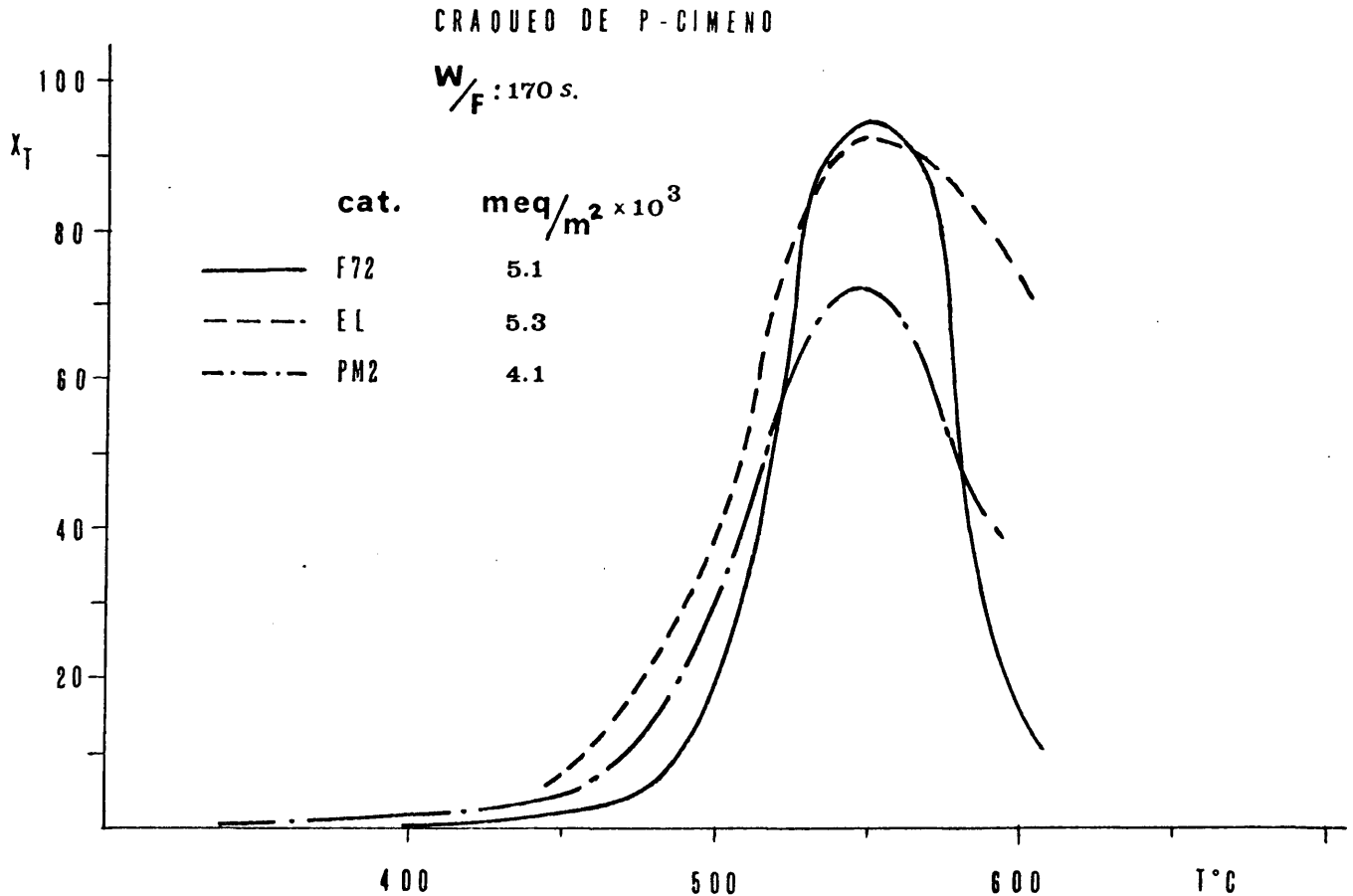


Fig.67.- Variación de la conversión total con la temperatura de reacción, según el catalizador empleado.

Se observa que la temperatura óptima es idéntica para todos los catalizadores, encontrándose el máximo de conversión total a  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C.}$  Se observa asimismo, que el valor de la conversión a -

esa temperatura está en función de la densidad de centros ácidos del catalizador, determinanda por adsorción de amoniaco.

---

TABLA XXVIII

Relación entre la conversión total y la densidad de centros ácidos del catalizador.  $T = 550 \pm 10^\circ\text{C.}$ ;  $W/F = 170 \text{ Sg.}$

Catalizador	X (%)	Densidad ácida (meq./m <sup>2</sup> .)
EL	96,0	$5,3 \times 10^{-3}$
F72	93,5	$5,1 \times 10^{-3}$
PM2	76,9	$4,1 \times 10^{-3}$

---

### 3.- VARIACION DE LA CONVERSION CON EL TIEMPO ESPACIAL.

#### a.- Según la naturaleza de la alimentación.

Se han realizado experiencias de craqueo de los diferentes hidrocarburos alquilaromáticos - tolueno, etilbencieno, cumeno y tercbutilbenceno - sobre el catalizador F72, a temperatura de  $550 \pm 10^\circ\text{C.}$  y a diversos valores de  $W/F$ . El flujo de gas portador se mantuvo a  $6 \text{ cm}^3/\text{seg.}$ , como en experiencias anteriores, y el caudal de alimentación en  $85 \text{ ml/min.}$

Realizadas las cromatografías de los productos líquidos colectados se observó que en todos los ensayos se obtenía benceno como único producto de origen catalítico y la conversión a productos de origen térmico - estireno y 2 fenil propileno en cada caso - era siempre inferior al 3% sobre el total de productos colectados.

Los resultados de conversión a benceno, obtenidos para cada alimentación y tiempo espacial considerados se dan en la fig. 68.

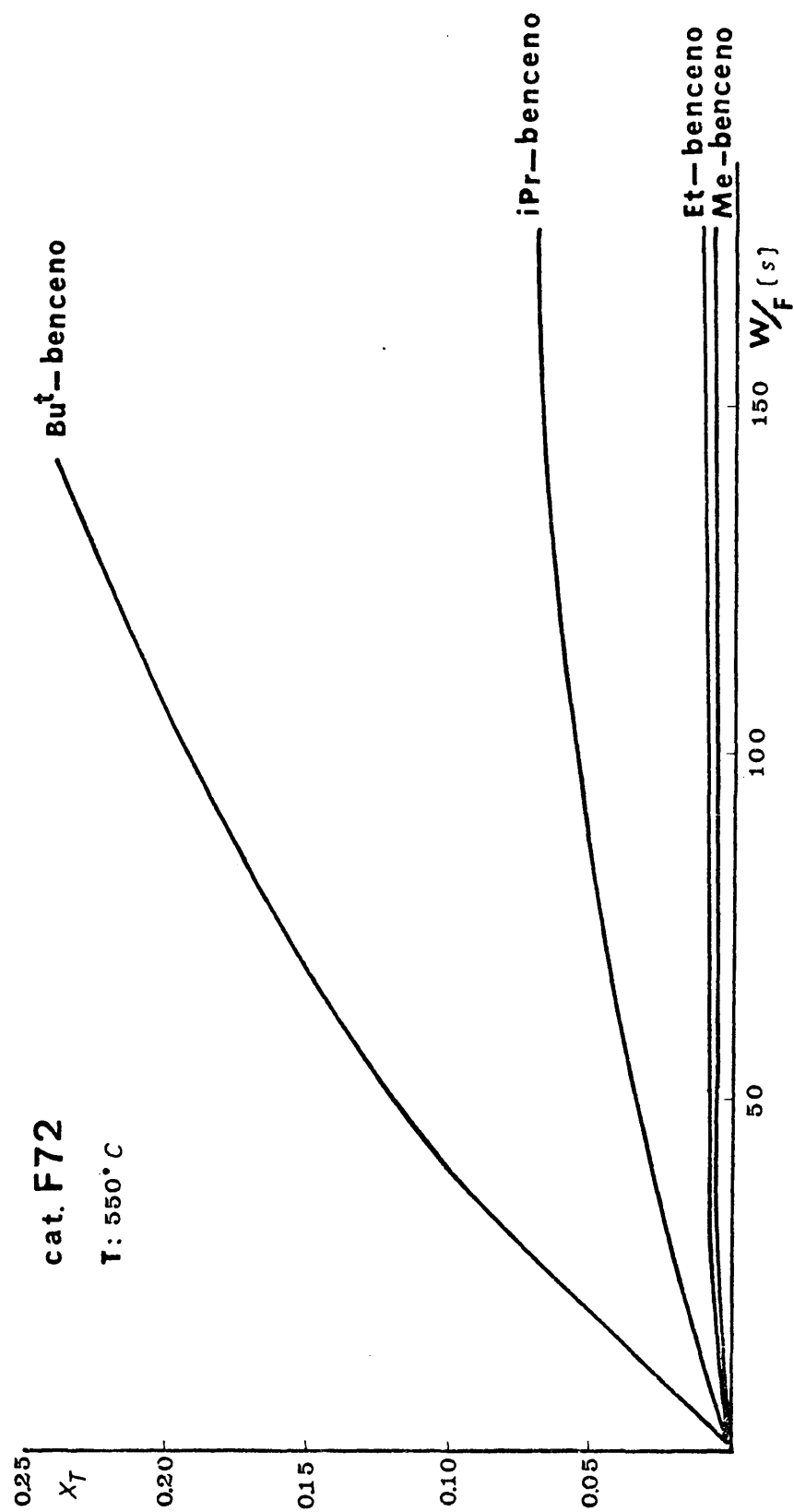


Fig. 68.- Variación de la conversión total con el tiempo espacial

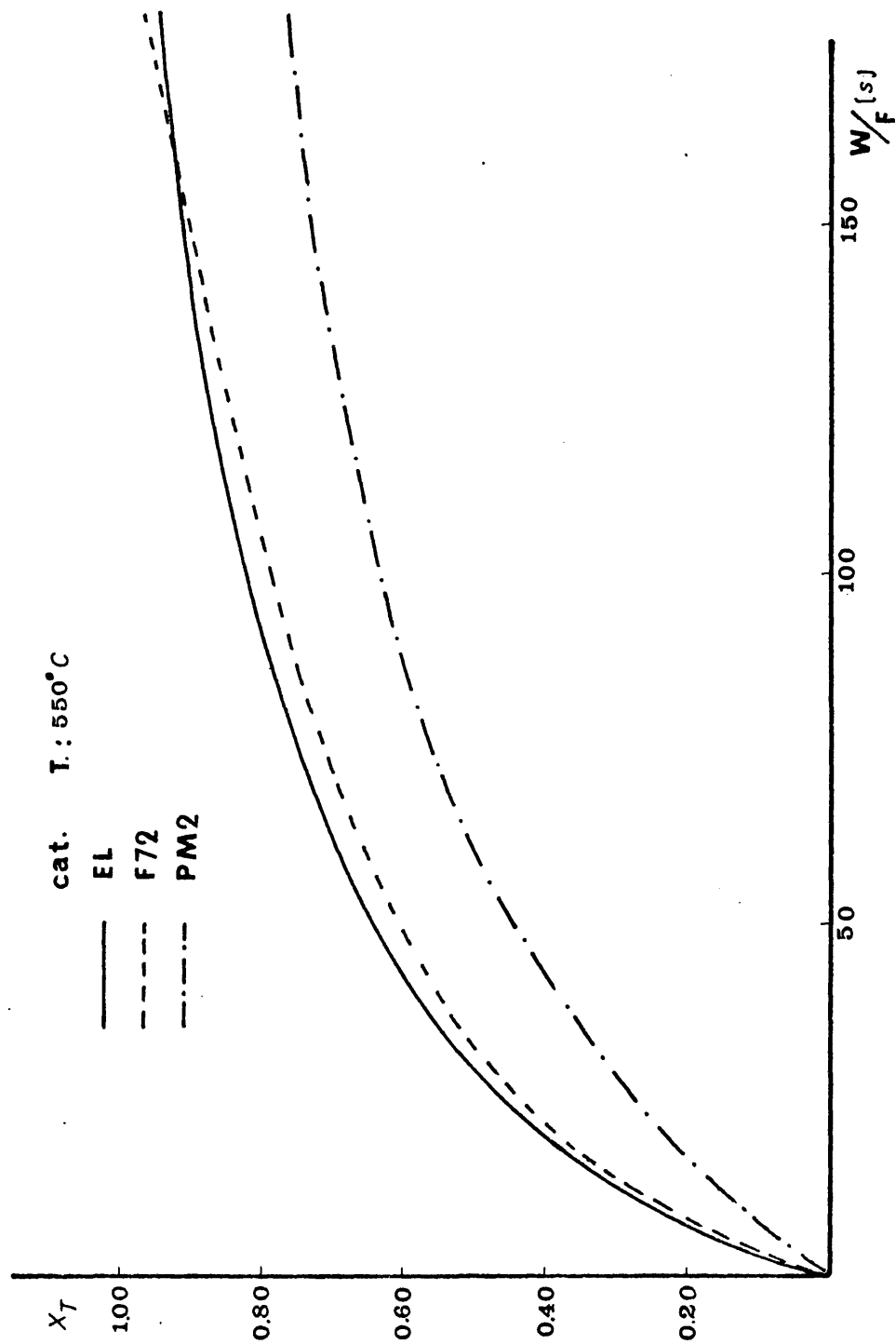


Fig. 69.— Variación de la conversión a tolueno con el tiempo espacial.

Se observa que para cada valor de W/F la conversión a benceno obtenida aumenta con la estabilidad del carbocatión formado por la ruptura del enlace Carom - Calif., como ya se comentó anteriormente.

b.- Según el catalizador empleado.

Procediendo de manera similar a la descrita en el apartado a.-, se han realizado ensayos de craqueo de p-cimeno sobre diversos catalizadores, a distintos valores de W/F. En todos los ensayos, la temperatura de reacción fué de  $550 \pm 10^\circ\text{C}$ ., el caudal de alimentación de 1 ml/85 s. y el flujo de gas de arrastre 6 ml./seg.

Realizado el análisis cromatográfico de los productos líquidos colectados, se observó que en todos los ensayos se obtenía tolueno como único producto de origen catalítico y la conversión total a productos de origen térmico, p-metilestireno y 2-p-metilpropileno, era siempre inferior al 3,5% sobre el total de productos líquidos colectados.

Las curvas de variación de la conversión a tolueno, con el tiempo espacial aparecen representadas en la fig. 69.

Puede observarse que los catalizadores sintetizados en medio amoniacal y en óxido de etileno y posteriormente lavado con alcohol isopropílico - F72 y EL, respectivamente - dan mayor conversión a tolueno en todo el intervalo de W/F considerado que el catalizador PM2, obtenido en óxido de propileno.

Los datos de conversión a tolueno frente al tiempo espacial, se han ajustado mediante un programa de regresión lineal a una curva de tipo polinómico de grado 2, en un ordenador Itewlett - Packard modelo 9830 - A.

A continuación, se dan las ecuaciones encontradas que describen en cada sistema, la variación de la conversión a tolueno con el W/F, a  $550 \pm 10^\circ\text{C}$ .

CAT. EL

$$X_{\text{Tolueno}}(\%) = 8,2 + 2,15 (W/F) + 0,021 (W/F)^2$$

coef. correlación: 0,9850

CAT. F72

$$X_{\text{Tolueno}}(\%) = 19,9 + 1,94 (W/F) + 0,045 (W/F)^2$$

coef. correlación: 0,9756

CAT. PM2

$$X_{\text{Tolueno}}(\%) = 19,4 + 0,48 (W/F) + 8 \times 10^{-4} (W/F)^2$$

coef. correlación = 0,9908

De donde se deducen las velocidades iniciales,  $V_0$ , en estas condiciones de operación, definidas:

$$V_0 = \left[ \frac{X_{\text{Tol.}}}{(W/F)} \right]_{(W/F) = 0}$$

Las velocidades iniciales obtenidas se dan en la tabla XXIX.

---

TABLA XXIX

Velocidades iniciales de craqueo de p-cimeno, a 550 100C.

<u>Catalizador</u>	<u><math>V_0</math> (s.<sup>-1</sup>)</u>	<u>Densidad ácida (por NH<sub>3</sub>) (meq./m.<sup>2</sup>) x 10<sup>3</sup></u>
EL	2,15	5,3
F72	1,94	5,1
PM2	0,48	4,1

---

Se observa que las velocidades iniciales obtenidas para todos los catalizadores en el craqueo de p-cimeno, depende claramente de la densidad de sus centros ácidos.

Así, los catalizadores que poseen mayor densidad de centros ácidos son los que mejores valores de velocidad inicial arrojan.



## **VI.- CRAQUEO DE GAS - OIL**





## CARACTERISTICAS QUE DEFINEN A UN PRODUCTO PETROLIFERO LIQUIDO

Las fracciones petrolíferas presentan una serie de características que definen su grado de aptitud desde un punto de vista de su utilización como combustibles. A continuación se enumeran y definen las principales características de una fracción petrolífera líquida, con vistas a su utilización como gasolina. Todas estas características han sido determinadas en los productos resultantes del craqueo de ciertos gas-oils tipo, utilizando como catalizadores diferentes sistemas ortofosfato de aluminio-sílice, cuya síntesis y características fundamentales han sido estudiadas en partes precedentes de esta Memoria.

### DESTILACION A.S.T.M. (D-86-66)

Se conoce como curva de destilación A.S.T.M. de una fracción petrolífera líquida a una representación de la variación de la temperatura de destilación (en ordenadas) frente al tanto por ciento destilado hasta esa temperatura (en abscisas). La metodología y condiciones de operación seguidas en nuestros ensayos han sido las dictadas por A.S.T.M. en la norma correspondiente (D-86-66).

### Método operatorio

Se introduce dentro de un matraz de destilación una cantidad determinada de producto petrolífero, procediendo a su destilación y adoptando las medidas necesarias para evitar la inflamación. Se anotan cuidadosamente las lecturas del termómetro y los volúmenes de líquido condensado, procediéndose, posteriormente, a la representación de estos valores en un sistema coordinado.

En la realización de este ensayo se han de tener presentes una serie de puntos notables de la destilación que enumeramos a continuación:

ponde al momento en que cae la primera gota de destilado dentro del colector.

b).-Punto final: se asigna al valor máximo obtenido en las lecturas del termómetro. Generalmente coincide con la evaporación de las últimas gotas de la carga a destilar.

c).-Punto de descomposición; corresponde a la lectura del termómetro que coincide con los primeros indicios de descomposición térmica del líquido contenido en el matraz.

### TEMPERATURA DE EBULLICION MEDIAS

Al destilar un producto petrolífero, que en esencia puede considerarse una mezcla de varios componentes, ocurre el hecho de que la temperatura de destilación va variando continuamente, aumentando a medida que progresa la destilación.

Ahora bien, para el cálculo de las columnas de destilación y de diversas propiedades químico-físicas de las mezclas, resulta de sumo interés el equiparar la mezcla que se somete a destilación, a un compuesto ficticio cuya temperatura de ebullición es una media de las temperaturas de ebullición de la mezcla.

En este sentido, se definen una serie de temperaturas ponderadas de destilación, que aportan información sobre la naturaleza de los productos petrolíferos. Entre las más utilizadas, están:

-Temperatura media volumétrica (Volumetric average boiling point). Se define como

$$V.A.B.P. = \sum_{i=1}^N X_{Vi} T_i$$

donde  $X_{Vi}$  = Fracción en volumen del componente i

$T$  = Temperatura de ebullición del componente i

se calcula mediante la expresión:

$$M.A.B.P. = \sum_{i=1}^N X_{Mi} T_i$$

donde  $X_{Mi}$  =Fracción molar del componente i

$T_i$  =Temperatura de ebullición del componente i

Considerando la fracción molar, en peso, de cada componente - en la mezcla, se define el W.A.B.P. o temperatura media en peso, de expresión similar a las anteriores y de parecida significación. Todas estas fórmulas carecen de significación práctica al ser aplicadas a un compuesto petrolífero, ya que no se conocen inequívocamente su naturaleza y composición. Por esta razón se han buscado relaciones empíricas que permitan deducir, a partir de las curvas de destilación A.S.T.M., los valores de temperatura media de ebullición del producto petrolífero.

El V.A.B.P. se calcula fácilmente a partir de la curva de destilación A.S.T.M., utilizando la expresión:

$$V.A.B.P. = \frac{T_{20\%} + 3T_{50\%} + T_{80\%}}{5}$$

donde  $T_{20\%}$ ,  $T_{50\%}$  y  $T_{80\%}$  son las temperaturas A.S.T.M. a las que han destilado el 20%, 50% y 80% del producto petrolífero, respectivamente.

Todas las expresiones se pueden expresar en grados Rankine o Fahrenheit.

FACTOR DE CARACTERIZACION K.U.O.P. (constant universal oil products).

Una característica importante de un producto petrolífero es su K.U.O.P., definido en virtud de la relación lineal que existe entre la raíz cúbica de la temperatura de ebullición de un compuesto, en grados Rankine, y su densidad relativa.

expresión:

$$\text{K.U.O.P.} = \frac{\sqrt[3]{T_b}}{\text{sp. gr. } 60^{\circ} \text{ F} / 60^{\circ} \text{ F}}$$

donde  $T_b$  es el Me.A.B.P. expresado en grados Rankine (grados Fahrenheit + 460).

De la representación de  $\sqrt[3]{T_b}$  frente a la densidad relativa, para todos los hidrocarburos de la misma naturaleza, se obtiene una recta cuya pendiente es el K.U.O.P.

En efecto, cada tipo de hidrocarburo posee un valor característico del K.U.O.P., como se indica a continuación:

	<u>K.U.O.P.</u>
- Parafinas normales e isoparafinas. . . . .	13
- Hidrocarburos mixtos, en los que el anillo y la cadena unida a él poseen el mismo número de carbonos. . . . .	12
- Hidrocarburos nafténicos . . . . .	11
- Hidrocarburos aromáticos . . . . .	10

#### PUNTO DE ANILINA

Se define como punto de anilina de un producto petrolífero a la mínima temperatura en que un volumen igual de anilina y de producto petrolífero coexisten en una sola fase. Esta magnitud suministra información acerca del contenido en aromáticos del producto. A un mayor contenido en aromáticos, corresponde un punto de anilina más bajo.

#### Método operatorio para la determinación del punto de anilina

En un matraz de 50ml. de capacidad se colocan 5ml. de anilina

soporta sobre un magnetoagitador provisto de calefacción y se comienza a calentar a una velocidad de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , agitando constantemente. En el seno del líquido se sumerge el bulbo de un termómetro para conocer su temperatura en cada instante. A medida que aumenta la temperatura se aprecia un oscurecimiento de las dos fases.

Cuando las dos fases desaparecen, integrándose en una sola, se anota la temperatura, siendo ésta el punto de anilina del producto.

### PESO ESPECIFICO RELATIVO

Si bien la densidad de una sustancia define la relación existente entre su masa y su volumen a una temperatura dada, en el campo de los productos petrolíferos, este concepto pierde identidad, definiéndose, para sustituirle, el término de peso específico relativo (specific gravity).

Se define como peso específico relativo (specific gravity  $t_1/t_2$ ) al cociente de dividir el peso de una muestra de volumen conocido de producto petrolífero a una temperatura  $t_1$ , por el peso del mismo volumen de agua destilada, a una temperatura  $t_2$ . En el campo de los productos petrolíferos,  $t_1$  y  $t_2$ , se toman iguales a  $60^{\circ}\text{F}$  ( $15,6^{\circ}\text{C}$ ) con lo que la specific gravity se define como

$$\text{sp. gr. } 60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F} = \frac{\text{Peso de un volumen de producto petrol. a } 60^{\circ}\text{F}}{\text{Peso del mismo volumen de agua dest. a } 60^{\circ}\text{F}}$$

### Procedimiento operatorio

En un picnómetro, previamente calibrado, se introduce la muestra y se coloca en un baño termostatzado a  $15,6^{\circ}\text{C}$  durante una hora, pasada la cual se enrasa el volumen de líquido contenido en el picnómetro. A continuación, se pesa el conjunto picnómetro-muestra en una balanza de precisión, obteniéndose un peso  $P_1$ .

petrolífero pero colocando en el picnómetro agua bidestilada, obteniéndose finalmente un peso  $P_2$  . Conocido el peso del picnómetro vacío,  $P$ , la "specific gravity" se determina de la forma:

$$\text{sp. gr. } 60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F} = \frac{P_1 - P}{P_2 - P}$$

### DENSIDAD A.P.I.

Si bien la densidad y el peso específico son magnitudes ampliamente estudiadas en el campo del refino del petróleo, se prefiere utilizar, generalmente, la llamada densidad A.P.I. Esta magnitud, introducida por el " American Petroleum Institute", está relacionada con la specific gravity según la expresión:

$$^{\circ}\text{A.P.I.} = \frac{141,5}{\text{sp. gr. } 60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F}} - 131,5$$

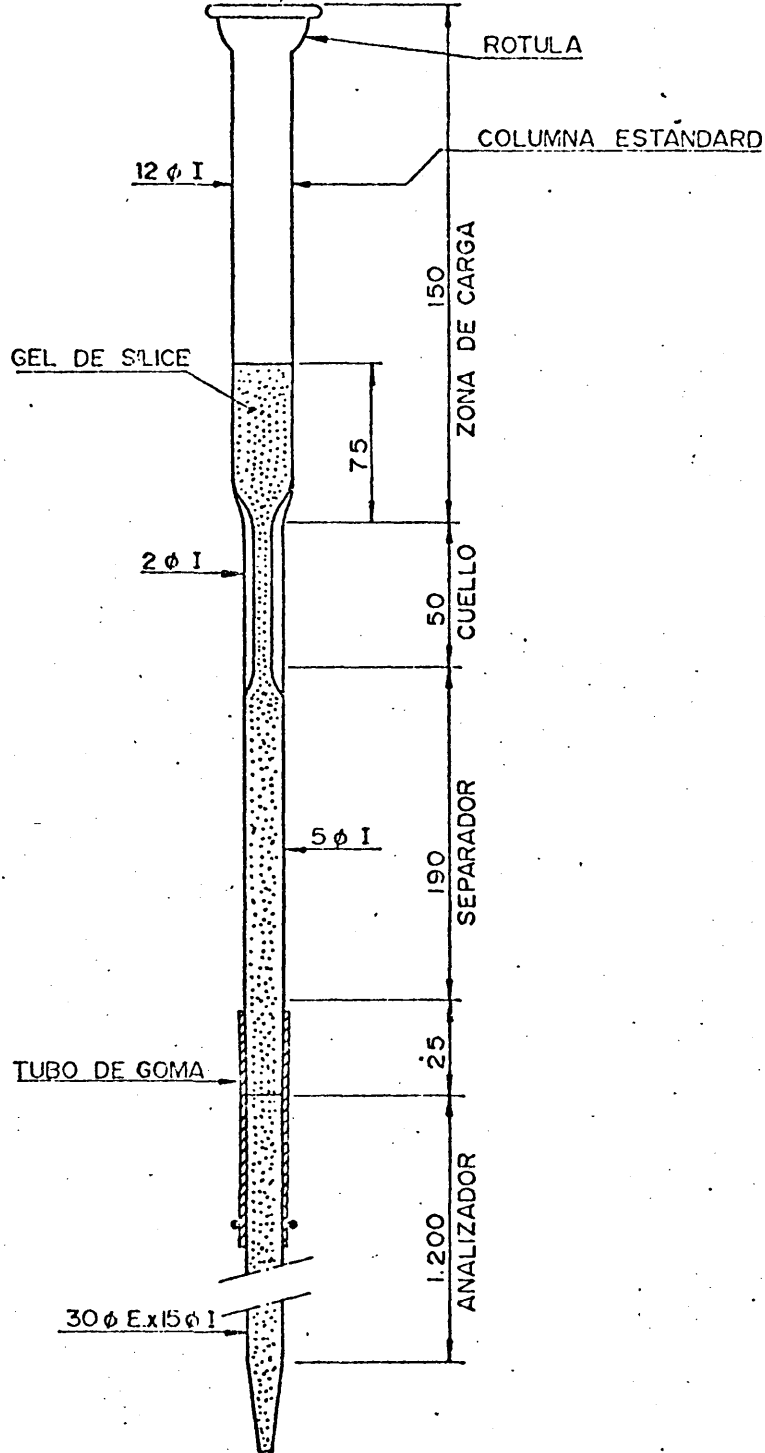
La densidad A.P.I. puede medirse directamente mediante un hidrómetro graduado en grados A.P.I., el cual se introduce en el líquido cuya densidad se desea conocer. Es obvio que la densidad A.P.I. de un producto es tanto mayor cuanto menor es su densidad absoluta.

El conocimiento de la densidad A.P.I. de un producto petrolífero suministra información grosera de su composición en fracciones ligeras o pesadas.

### ANALISIS FIA(D-1319-66T)

Este método suministra información acerca de la composición hidrocarbonada de un producto petrolífero. Con este ensayo se determina el porcentaje de olefinas, aromáticos e hidrocarburos saturados de la muestra.

Para la realización de este ensayo se ha utilizado la columna estandar A.S.T.M., que se muestra en la fig. 70 La columna de



COLUMNA FIA

Fig 70.- Esquema de la columna FIA utilizada para determinar la composición de las gasolinas.



y uniforme que constituye el analizador. Este se une a la parte superior de la columna mediante un tubo de goma, teniéndose especial cuidado para que las dos secciones de vidrio permanezcan en contacto. La parte superior de la columna se compone de tres zonas ampliamente diferenciadas: separador propiamente dicho, cuello y zona de carga. Esta última posee una rótula de vidrio mediante la que se puede unir a una instalación de gas ( generalmente nitrógeno ) a presión.

#### Método operatorio

Se coloca la columna de cromatografía, suspendida mediante una pinza situada justamente debajo de la rótula semiesférica de la misma, y se comienzan a añadir, por la parte superior de la columna, pequeñas porciones de sílice hasta llenar, aproximadamente, la mitad del separador. A continuación se añade la cantidad de indicador FIA necesaria para llenar una altura de 3 a 5 mm. del separador. Se continúa adicionando gel de sílice(\*) hasta unos 5 cm. por encima del indicador, agitando el conjunto hasta que el nivel de la sílice no descienda apreciablemente. Seguidamente, se introduce una aguja hipodérmica unida a una jeringa cargada con 0,75ml. de muestra, hasta unos tres centímetros por debajo del nivel de la sílice, depositando la muestra lentamente de manera que no haya proyecciones de sílice hacia arriba.

Finalmente se añaden 20 ml. de alcohol isopropílico de alta pureza y se une la columna a la instalación de gas a presión. En nuestro caso, se ha operado en condiciones de presión atmosférica, con lo que si bien se ha aumentado el tiempo de desa-

---

(\*):Kieselgel 60-Merck, con tamaño de partícula entre 100 y 200 mallas/cm.

sido idénticas para todas las muestras.

A medida que el alcohol isopropílico desciende a lo largo de la columna, se observan tres zonas coloreadas, perfectamente diferenciadas, al iluminar a la columna con luz ultravioleta. La zona superior de color azul corresponde a los aromáticos; la intermedia, de color amarillo, a las olefinas y la tercera, incolora, y que abarca hasta el frente del disolvente corresponde a parafinas y cicloparafinas. El cromatograma, a veces, presenta una cola de color parduzco, procedente de impurezas que acompañan a la muestra.

#### Resolución del cromatograma

Cuando el aro rojizo que marca el final de la zona de aromáticos ha recorrido unos 40cm. en el analizador se ilumina la columna con luz ultravioleta, marcando cuidadosamente los frentes de cada zona.

La zona de parafinas e isoparafinas abarca desde el frente del disolvente hasta el punto donde el color amarillo comienza a ser de intensidad apreciable. La zona de parafinas va desde donde termina la zona de parafinas hasta el punto donde se aprecia color azul. La zona de aromáticos se considera desde donde finaliza la zona de olefinas hasta el centro de la coloración parduzca.

Determinadas las longitudes de cada zona, y denominando L a la distancia entre el frente del disolvente y el punto marcado de la mancha parduzca, se tiene:

% en volumen de hidrocarburos saturados. . . . .	$\frac{L_s}{L} \times 100$
% en volumen de olefinas . . . . .	$\frac{L_o}{L} \times 100$
% en volumen de aromáticos . . . . .	$\frac{L_a}{L} \times 100$

donde  $L_s$ ,  $L_o$  y  $L_a$  son las longitudes de las zonas de parafinas, olefinas y aromáticos, respectivamente.

Finalmente, cuando el producto petrolífero es una gasolina, es interesante conocer su capacidad antidetonante, es decir su índice de octano. En los diferentes procedimientos utilizados para determinar dicha característica se compara la muestra con mezclas de dos hidrocarburos puros: n-heptano(I.O.=0) e iso-octano(I.O.=100). La composición en iso-octano de la mezcla que detona de la misma manera que el producto petrolífero proporciona su I.O.

Los dos procedimientos generalmente utilizados en la determinación de I.O. son: el método "Research (F-1)" y el método "Motor (F-2)", normalizados por A.S.T.M.(D-908 y D-357, respectivamente). Ambos se llevan a cabo en motores en los que se puede variar la relación de compresión a voluntad y, aunque en esencia el procedimiento es el mismo, se utilizan diferentes condiciones ( velocidad en r.p.m., temp. del aire de entrada, etc).

Estos métodos convencionales, vigentes en la actualidad, presentan una serie de inconvenientes, como son, el disponer de un pistón tipo, la laboriosidad de las experiencias y el disponer de gran cantidad de combustible.

Myers y Stollstelmer(220), han determinado, con bastante éxito, el I.O. de una gran cantidad de gasolinas comerciales por R.M.N. de alta resolución, en base a una serie de consideraciones generales. El I.O. de una gasolina depende del contenido en volumen de compuestos aromáticos, olefínicos y saturados, así como de su composición en azufre y de los aditivos antidetonantes - que posea( plomotetrametilo, plomotetraetilo, etc.).

La composición porcentual, en volumen, de los diferentes tipos de hidrocarburos en las gasolinas es:

$$\text{Aromáticos, \% vol.} \sim \frac{\text{Ca} \times 100}{\text{Ca} + \text{Cp} + \text{Co}}$$

$$\text{Parafinas, \% vol.} \sim \frac{\text{Cp} \times 100}{\text{Ca} + \text{Cp} + \text{Co}}$$

$$\text{Olefinas, \% vol.} \sim \frac{\text{Co}}{\text{Ca} + \text{Cp} + \text{Co}}$$

Donde Ca, Cp y Co representan el número total de carbonos aromáticos, parafínicos y olefínicos, respectivamente.

Al realizar el espectro de R.M.N. de un carburante aparecen una serie de señales correspondientes a hidrógenos unidos a carbonos de diferente naturaleza. En la tabla XL se dan los valores de  $\sigma$ , en p.p.m., de los protones de diferentes hidrocarburos tipo, componentes habituales de las gasolinas.

A la vista de los datos observados en dicha tabla, el número de carbonos contabilizados a partir de las señales registradas en el espectro de R.M.N. será, según la naturaleza del hidrocarburo:

$$\text{Ca} \sim K(A + C/3)$$

$$\text{Cp} \sim K(D + E/2 + F/3)$$

$$\text{Co} \sim K B$$

Es preciso señalar una corrección en el número de carbonos totales, debido a que los carbonos tetrasustituidos, no estarían contabilizados por no poseer protones que registren señal. Tras un estudio estadístico realizado por estos autores sobre los hidrocarburos componentes habituales en las gasolinas de uso comercial, proponen unos factores de corrección para los diferentes hidrocarburos, que son 0,97, 1,02 y 3,33 para los hidrocarburos aromáticos, parafínicos y olefínicos, respectivamente. La composición, en volumen, de los diferentes hidrocarburos viene dada por las expresiones

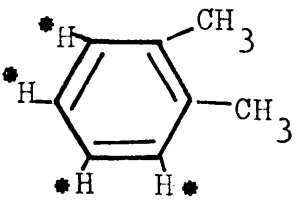
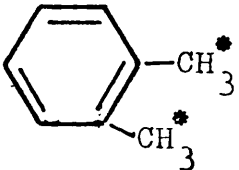
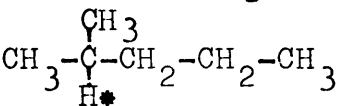
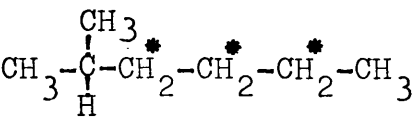
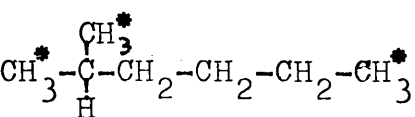
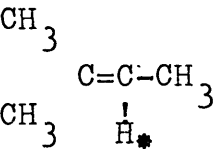
$$\% \text{ en vol. de Aromáticos} = \frac{(A + C/3) \times 0,97 \times 100}{Z}$$

$$\% \text{ en vol. de Parafinas} = \frac{(D - 2B + E/2 + F/3) \times 1,02 \times 100}{Z}$$

$$\% \text{ en vol. de olefinas} = \frac{B \times 3,33 \times 100}{Z}$$

TABLA XL

Grupos funcionales hidrocarbonados y regiones características del espectro R.M.N. correspondiente a los H de dichos grupos.

Protón tipo	$\delta$ (en p.p.m.)	Integral	nº total de C.
	6,6-8,0	A	K·A
	2,0-3,0	C	K(C/3)
	1,5-2,0	D	K D
	1,0-1,5	E	K(E/2)
	0,6-1,0	F	K(F/3)
	4,5-6,0	B	K·B

Finalmente, sobre estas ideas, y en ensayos realizados con 77 gasolinas convencionales, los autores proponen la siguiente expresión para la determinación del I.O. de una gasolina.

$$\text{I.O.} = A + B \cdot (\text{Índice Isoparafinas}) + C \cdot (\% \text{ en vol. Aromáticos}) \\ + D \cdot (\% \text{ plomo tetraetilo}) + E \cdot (\% \text{ en peso de azufre}) .$$

$$\text{donde } A = 80,2 \quad B = 8,90 \quad C = 0,107 \quad D = 2,93$$

$$E = -13,4$$

El índice de isoparafinas, considerado en la expresión, es representativo de las ramificaciones que presenta un hidrocarburo parafínico y que tanta influencia ejercen en el I.O. de un carburante.

El índice de isoparafinas se define como

$$\text{Ind. Isop} = \frac{n^{\circ} \text{ CH}_3}{n^{\circ} \text{ CH}_2}$$

y puede calcularse a partir de la integral del espectro de R.M.N., por la expresión:

$$\text{Ind. Isoparafinas} = \frac{2F}{3E}$$



## 1.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Para los ensayos de craqueo de gas-oils tipo, sobre los sistemas de sílice-ortofosfato de aluminio, se ha utilizado el reactor de la fig. 64 ya descrito en el apartado V, y empleado en el craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos.

Las distintas partes del reactor cumplen las mismas funciones que las ya descritas anteriormente. En esta ocasión, el primer colector se sumergió en un baño de silicona a  $180^\circ\text{C}$ ; para recoger en él únicamente la fracción de  $180^\circ\text{C}$ , siendo introducido el segundo colector en un baño de hielo-sal.

### a) Catalizadores empleados.

A la vista de los resultados de propiedades texturales y de acidez, de envenenamiento, y de conversión en el craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos con los catalizadores de sílice-ortofosfato de aluminio, estudiados en capítulos precedentes de esta memoria, se seleccionaron los catalizadores E, F72 y P2 para realización de los ensayos de craqueo de gas-oils tipo, con objeto de ver la influencia de las propiedades texturales de los mismos sobre la conversión, composición e I.O. de las gasolinas obtenidas.

### b) Alimentaciones utilizadas.

Se han empleado tres gas-oils de características muy diversas. El llamado G. O. I, es un gas-oil ligero y el más parafínico de los tres y, procede de un crudo de Oriente Medio. El gas-oil II tiene una densidad intermedia presentando el menor -K.U.O.P. de todos. El G.O. III procede de un fuel al que se sometió a un desasfaltado con n-pentano, y corresponde a la fracción de destilación  $160^\circ\text{C}$  a 10 mmHg. Es el que posee densidad y K.U.O.P. más elevados.



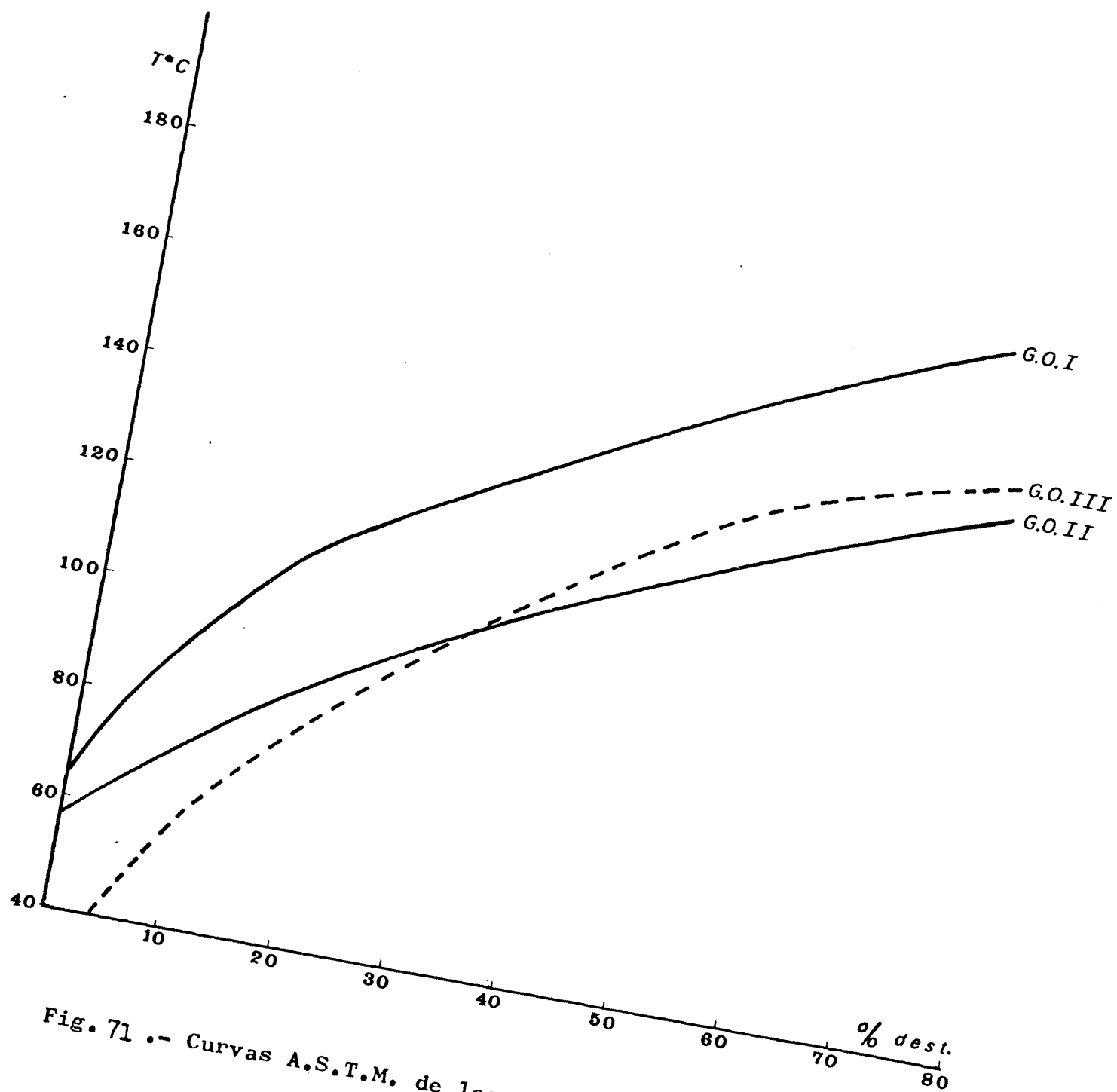


Fig. 71 .- Curvas A.S.T.M. de los gas-oils utilizados.

Las características de los tres gas-oils utilizados aparecen en la tabla XLI.

---

TABLA XLI

Características de los gas-oils utilizados.

	<u>G.O. I</u>	<u>G.O. II</u>	<u>G.O. III</u>
"Specific gravity" <sup>60°F/60°F</sup>	0,8143	0,8332	0,8513
K.U.O.P.	12,1	10,9	12,9
% de azufre	0,11	0,50	0,57
Punto de anilina	68°C	69,6°C	64,4°C
ANALISIS FIA			
% Hidroc. Aromáticos	16,1	16,6	19,6
% Hidroc. Olefínicos	2,4	3,1	7,1
% Hidroc. Saturados	81,5	80,3	73,3

---

c) Descripción de una experiencia de craqueo de gas-oil.

Seguidamente se describe una experiencia de craqueo de gas-oil, utilizando el catalizador E.

Se pesan 14 g. del catalizador, previamente secados en estufa, durante 30 minutos a 110°C, y se introducen en el interior del tubo de reacción. La parte superior del lecho catalítico se tapona con 0,1 g. de lana de caolín para impedir la fuga de polvo a lo largo de la reacción. Una vez ensambladas las distintas partes del horno se colocan 30 ml de G.O.I. en la bureta de carga y se conecta el horno para que vaya alcanzando

la temperatura de reacción, fijada anteriormente.

A continuación se pasa una corriente de nitrógeno a través de toda la línea, durante 30 minutos, con un caudal de 6 ml./seg., finalizados los cuales se abre la llave J, regulándola de tal manera que la entrada de alimentación al reactor sea de 1 ml/85seg.

Los gases de reacción que aparecen por la parte superior pasan al primer colector sumergido en un baño de silicona a 180°C, y de éste al segundo, sumergido en un baño de hielo-sal.

#### d) Tratamiento de los productos colectados.

La fracción recogida a 180°C<sup>+</sup> en el primer colector se somete a destilación y recogiendo las fracciones correspondientes a 130°C<sup>-</sup>, que se unen a la fracción 180°C<sup>-</sup>, recogida en el segundo colector.

Una vez obtenida la fracción correspondiente a 180°C<sup>-</sup>, se divide en varias porciones para la realización de los ensayos de "specific gravity", "F.I.A.", curvas A.S.T.M., etc.

### 2.- DETERMINACION DE LA TEMPERATURA OPTIMA DE REACCION.

Para la determinación de la temperatura óptima de reacción de craqueo de gas-oil I, aquélla a la que se obtiene el máximo de conversión a gasolinas, se han realizado ensayos de craqueo frente al catalizador E variando la temperatura de 50 en 50 grados en cada experiencia y manteniendo constante, en todas ellas, el caudal de alimentación (1 ml/85 seg.) y el tiempo espacial ( $W/F = 45 \text{ gr.cat/gr.alim./seg.}$ ).

Los resultados expresados como % en volumen de gasolina colectada (130°C<sup>-</sup>) sobre alimentación fresca, frente a la temperatura de reacción, aparecen en la fig. 72.

Puede observarse que el máximo de conversión a gasolinas se obtiene a 500 °C. A temperaturas superiores e inferiores

G.O-1  
CAT.E

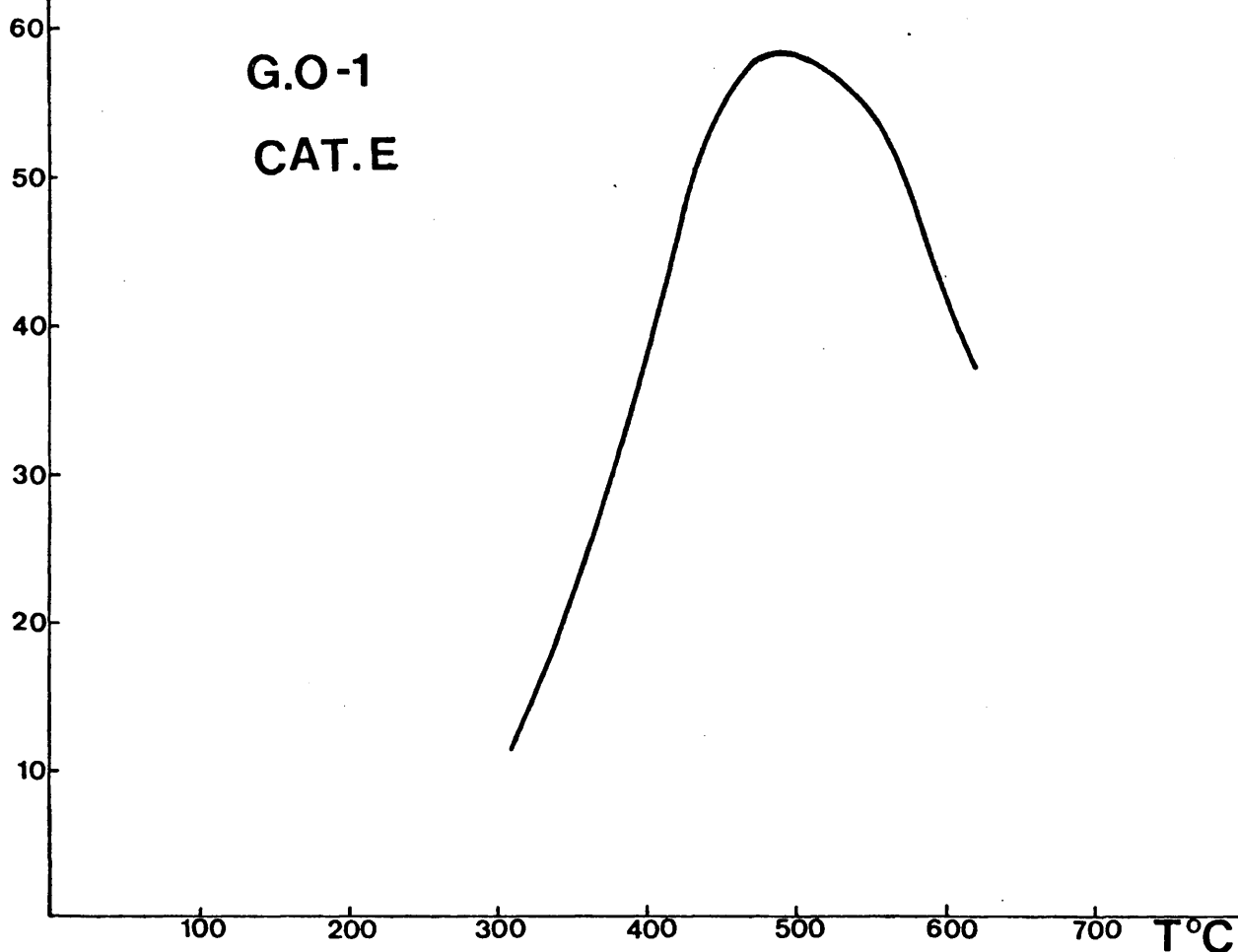


Fig. 72 .- Variación de la conversión a gasolinas(130°C) con la temperatura de reacción.

en 50°C. a la considerada como óptima, la conversión disminuye sensiblemente.

Realizados los ensayos característicos de las gasolinas obtenidas, se observó la distribución en aromáticos, olefinas y parafinas. Dicha distribución aparece en la fig. 73. Se observa que, a medida que aumenta la temperatura, el contenido en aromáticos y olefinas de las gasolinas obtenidas aumenta, a la vez que disminuye el contenido de parafinas. Esto puede justificarse por el hecho de que al aumentar la temperatura de reacción se favorece el craqueo térmico de las parafinas de cadena larga hasta llegar

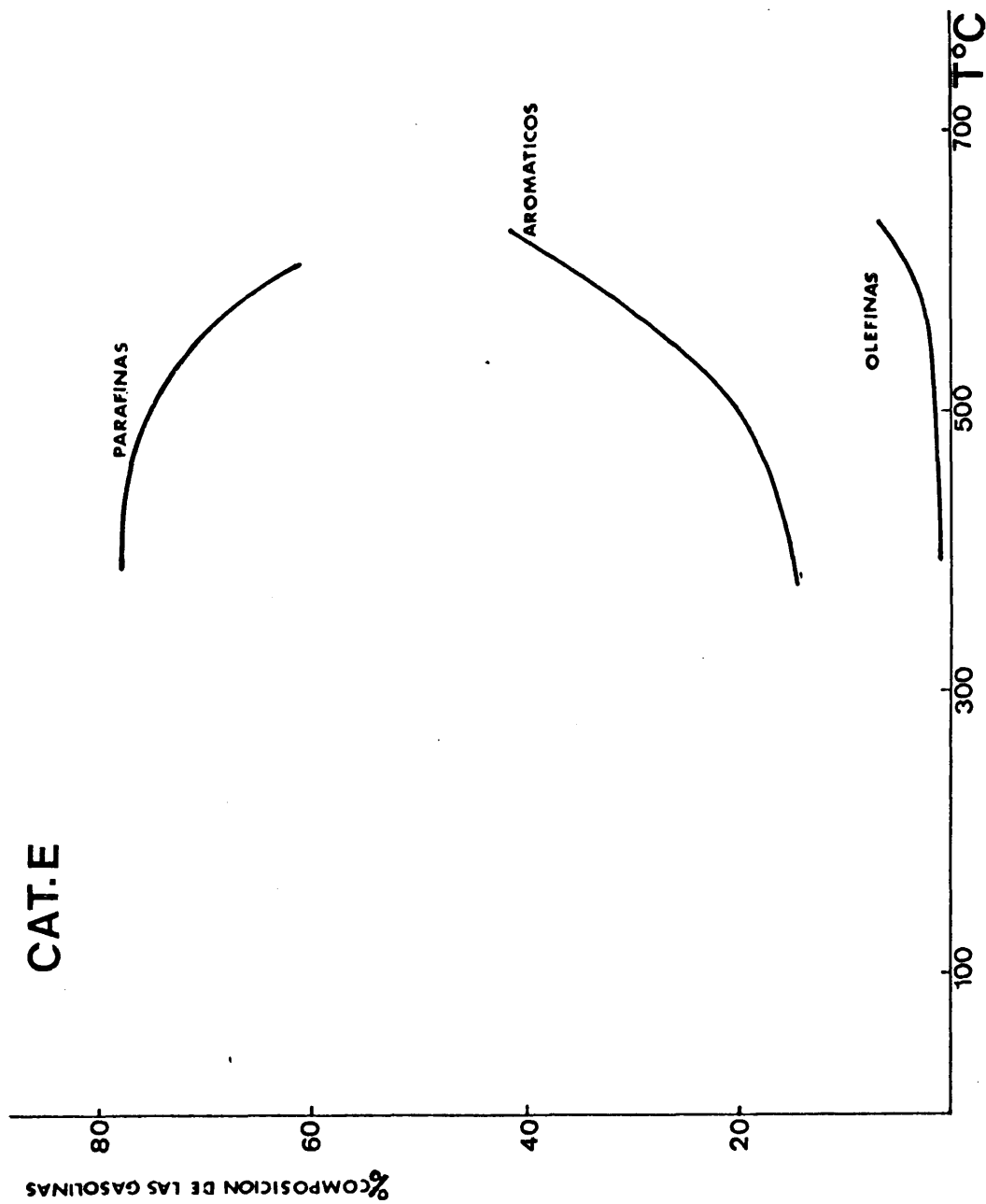


Fig. 73.- Composición de las gasolinas obtenidas (130°C), con la temperatura de reacción.

a las fracciones  $C_2^-$ ,  $C_3^-$  y  $C_4^-$  disminuyendo por tanto su composición en parafinas e incrementandose la de olefinas.

---

TABLA XLII

Características de las gasolinas ( $130^{\circ}C^-$ ) en el craqueo de G.O.I. sobre el catalizador E, con la temperatura.

<u>T °C</u>	<u>sp.gr.60F/60°F</u>	<u>T 50% (°C)</u>	<u>P.anilina(°C)</u>	<u>KUOP</u>
400	0,7851	119	64	11,8
500	0,7859	118	64	11,3
550	0,7900	102	62	11,0
600	0,8287	123	48	10,6
650	0,8345	135	46	10,2

---

Observando los resultados de la tabla XLII se observa que, a medida que aumenta la temperatura de reacción, la densidad de las gasolinas obtenidas es mayor, a la vez que aumenta a la que destila el 50%. La gasolina correspondiente se enriquece en aromáticos (P. anilina más bajo y K.U.O.P. próximo a 10).

---

TABLA XLIII

Variación del % de gasolina colectada,  $130^{\circ}C^-$ , con la temperatura de reacción

<u>T(°C)</u>	<u>% Productos líquidos colectados</u>	<u>% Gasolina sobre Prod. Liq. colectados</u>	<u>% Gasolina sobre Alim.</u>
400	93	69	38
500	92	70	58
550	83	67	55
600	66	64	42

---

A la vista de los resultados que aparecen en la tabla XLIII puede apreciarse la influencia de la temperatura en la composición de los productos finales. Al aumentar la temperatura la cantidad de productos líquidos colectados disminuye, de manera que, a 600°C, prácticamente todo el producto colectado es gasolina 130°C, si bien, como se vio anteriormente, esta gasolina es muy pesada y de elevado contenido en aromáticos y olefinas. La reducción en el % en volumen de productos colectados al aumentar la temperatura se explica por la gran participación de craqueo térmico, que conduce a fracciones C<sub>2</sub><sup>-</sup> y C<sub>3</sub><sup>-</sup>, entre otras, que no se colectan, dado su bajo punto de ebullición.

### 3.- VARIACION DE LA CONVERSION A GASOLINAS CON EL TIEMPO ESPACIAL

Se han efectuado ensayos de craqueo de G.O.I, sobre el catalizador E, a distintos valores de tiempo espacial (20seg < W/F < 100s ) manteniendo constantes el caudal de gas de arrastre (6 ml./seg), la temperatura del reactor (500°C) y la del precalentador (500°C). Los resultados de % en volumen de conversión a gasolina, sobre alimentación fresca, con el tiempo espacial se dan en la fig. 74.

Se observa que, a medida que aumenta el W/F, la conversión - aumenta hasta alcanzar un valor constante( 5 % en volumen de gasolina colectada) para valores W/F > 60 seg.

Se han determinado, por otra parte, la composición de las gasolinas obtenidas, a distintos valores de W/F. mediante el - análisis FIA correspondiente. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla XLIV.

En dicha tabla, se observa que, a medida que aumenta la severidad del proceso(mayores valores de tiempo espacial), la gasolina obtenida se enriquece en aromáticos, a expensas de una disminución en el contenido de parafinas, permaneciendo

TABLA XLIV

Composición de las gasolinas obtenidas a distintos valores de tiempo espacial.  $T=500^{\circ}\text{C}$ . Catalizador E.

W/F(seg.)	% Aromáticos	% Olefinas	% Parafinas
40	22	2	76
47	23	2	75
56	26	2	72
65	27	2	71

constante la proporción de olefinas en todo el intervalo de W/F considerado.

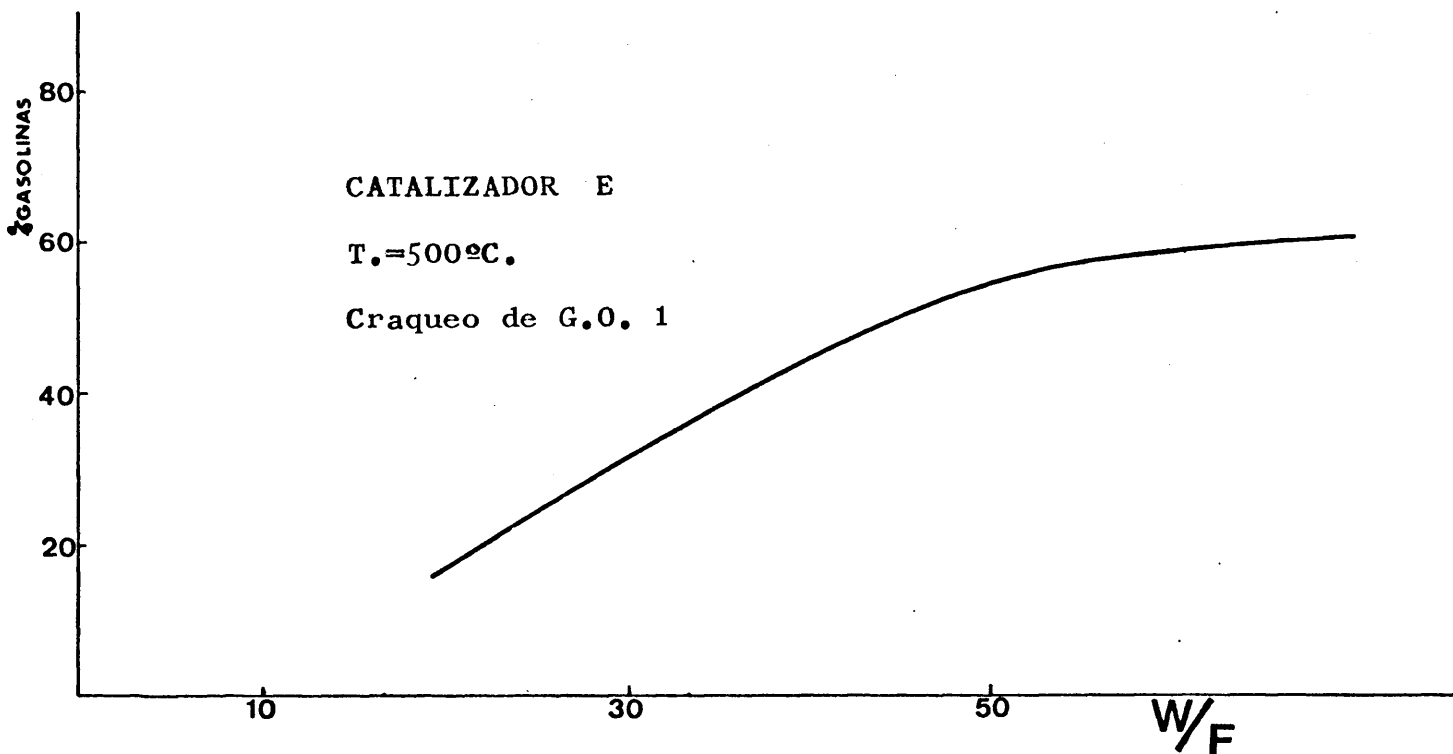


Fig. 74 .- Variación de conversión a gasolinas con el tiempo espacial.



4.-VARIACION DE LA CONVERSION A GASOLINAS, CON LA NATURALEZA DE LA ALIMENTACION.

En las tablas XLV y XLVI aparecen las características de las gasolinas y composición de las mismas, obtenidas a partir de los tres tipos de gas-oil, y utilizando el catalizador E. Las condiciones de reacción están optimizadas para una temperatura del horno de 500°C., del precalentador 500°C; caudal de alimentación 1 ml./85 seg. y tiempo espacial W/F=40 seg.

TABLA XLV

Características de las gasolinas obtenidas, 130°C, con la naturaleza de la alimentación. Catalizador E. T=500°C.

G.O	% Gasolina colectada sobre alimentación(en vol.)	sp. gr. 60°F/60°F	P.an.	KUOP
I	58	0,7986	59	11,1
II	45	0,8045	60	11,2
III	35	0,8090	62	10,9

TABLA XLVI

Composición de las gasolinas obtenidas, 130°C, con la naturaleza de la alimentación. Catalizador E. T=500°C=

G.O.	% Aromáticos	% Olefinas	% Parafinas
I	22,0	2,0	76,0
II	23,4	1,7	74,9
III	25,7	1,8	72,9

Se observa que cuando la alimentación empleada es más pesada (sp. gr. G.O. III > G.O. II > G.O. I), el rendimiento en gasolinas es menor, y la gasolina obtenida posee mayor "specific gravity".

#### 5.-VARIACION DE LA CONVERSION A GASOLINAS, CON LA NATURALEZA DEL CATALIZADOR.

Finalmente, se han realizado ensayos de craqueo del G.O. I, sobre los catalizadores F72 y P2, en las condiciones de operación optimizadas para el craqueo de G.O. I, sobre el catalizador E. (T horno=500°C, T precalentador=500°C, caudal de gas de arrastre=6ml./seg., caudal de alimentación 1 ml./85 seg., - W/F=40 seg.).

En la tabla XLVII se dan las características de las gasolinas obtenidas, en estas condiciones de operación.

---

TABLA XLVII

Conversión a gasolinas en el craqueo de G.O. I sobre distintos catalizadores.

CAT.	Densidad ácida (meq./m <sup>2</sup> ) x 10 <sup>3</sup>	% Gasolina (en volumen)	Sp. gr. 60°F/60°F	P anilina (°C)
E	6,6	55	0,7867	61
F72	5,1	37	0,7952	62
P2	1,8	20	0,7850	63

---

Puede observarse que el % en volumen de gasolina obtenido, -

esta en función de la densidad ácida del catalizador empleado.

En la tabla XLVIII se da la composición de estas gasolinas.

---

TABLA XLVIII

Composición de las gasolinas obtenidas, según la densidad ácida del catalizador.

CAT.	Densidad ácida (meq/m <sup>2</sup> )x10 <sup>3</sup>	% Arom.	% Olef.	% Paraf.	KUOP
E	6,6	26,5	1,8	71,7	11,2
F72	5,3	23,0	3,0	73,0	11,6
B2	1,8	22,0	3,6	74,1	11,3

---

En la tabla anterior se observa un incremento, no muy acusado del tanto por ciento de hidrocarburos aromaticos, con la densidad ácida del catalizador utilizado. Por otra parte, el KUOP no parece afectarse por la variación de la densidad ácida del catalizador.

#### 6.- DETERMINACION DEL I.O. DE LAS GASOLINAS OBTENIDAS.

La determinación del I.O. de las gasolinas obtenidas en el craqueo de gas-oil tipo se ha efectuado por el método propuesto por Myes y Wims (220). Para ello se han realizado los espectros de R.M.N. de las gasolinas obtenidas, a concentración del 30% en cloroformo deuterado, utilizando un espectrómetro Varian modelo XL-100.

El I.O. de las gasolinas viene dado por la expresión:

$$\text{I.O.} = A + B(\text{Indice de Isoparafinas}) + C (\% \text{ de Aromáticos}) + D (\% \text{ Plomotetraetilo}) + E (\% \text{ en peso de azufre})$$

En nuestro caso las gasolinas obtenidas están exentas de plo-

mo tetraetilo, y de azufre, por lo que la expresión anterior se reduce a:

$$I.O. = A + B(\text{Ind. Isoparafinas}) + C(\% \text{ en vol. de aromáticos})$$

Los parámetros propuestos por los autores, para 77 gasolinas ensayadas, y que adoptaremos para las nuestras, son:

$$A = 80,2$$

$$B = 8,90$$

$$C = 0,107$$

El índice de isoparafinas y el % en volumen de aromáticos se determina a partir de la integral de absorción del espectro de R.M.N.

A continuación se dan los valores de la integral del espectro de R.M.N. de la gasolina obtenida por craqueo del G.O. I, sobre el catalizador E, a 550°C y un valor de W/F=40 seg. Asimismo se indica el tratamiento de los datos necesarios para llegar al conocimiento del I.O. de la citada gasolina.

---

Descripción de la curva integral de la gasolina procedente del craqueo de G.O. I. Cat. E, T=550°C, W/F= 40seg.

Grupo	(p.p.m.)	valor de la integral
CH <sub>3</sub>	0,6-1,0	70 (F)
CH <sub>2</sub> -	1,0-1,5	106 (E)
-CH-	1,5-2,0	6 (D)
α-metil	2,0-3,0	14 (C)
Olefinas	4,5-6,0	0 (B)
Aromáticos	6,6-8,0	12 (A)

---

El índice de isoparafinas se obtiene a partir de la integral

$$(CH_3/CH_2) = \frac{2F}{3E} = \frac{140}{318} = 0,44$$

ecuación:

$$\% \text{ vol. Arom.} = \frac{(A+C/3)0,97 \times 100}{(A+C/3)0,97 + (D-2B+E/2+F/3)1,02 + 3,33B}$$

Sustituyendo los valores de la integral en esta expresión

$$\% \text{ vol. Arom.} = \frac{(12+14/3)0,97 \times 100}{(12+14/3)0,97 + (6+53+23)1,02} = 15,8$$

de donde el I.O. de la gasolina será

$$\text{I.O.} = 80,2 + 8,9 \times 0,44 + 0,107 \times 15,8 = 85,8$$

---

#### TABLA II

Indice de octano de las gasolinas obtenidas en el craqueo de G.O. I, a diferentes condiciones de reacción.

W/F= 40 seg. //CAT. E

<u>T (°C)</u>	<u>I.O.</u>
400	85,5
500	85,6
550	85,8
600	86,4

T= 550°C // CAT. E

<u>W/F(seg.)</u>	
40	85,8
47	86,1
56	86,7

T= 550°C // W/F=40 seg.

<u>CAT.</u>	
E	85,8
F72	85,6
P2	84,8

---

Puede observarse que el I.O. de las gasolinas obtenidas apenas

sufre modificaciones sustanciales con las variables consideradas; no obstante se aprecia un ligero aumento del I.O. de las gasolinas con el incremento de la temperatura de reacción, el tiempo espacial al que se ha desarrollado la experiencia y la densidad ácida del catalizador utilizado.

Para contrastar los resultados obtenidos con nuestros catalizadores de Sílice-ortofosfato de aluminio, con los de otros catalizadores convencionales, a continuación reproducimos los resultados obtenidos con una zeolita aplicada actualmente, en lecho fluido (\*), y los resultados obtenidos con nuestros catalizadores en el reactor empleado en esta Memoria.

	<u>Zeolita</u>	<u>SiO<sub>2</sub>/AlPO<sub>4</sub> (Cat. E)</u>
Temperatura del reactor	552	550
CAT-OIL // W/F (horas)	7,8	0,33
% Gasolina obtenida	55,5	58
G.O. residuo (%)	13,6	10
Coque(%)	5,3	1,2
Análisis FIA		
% Aromáticos	36,5	26,0
% Olefinas	28,5	2,0
% Parafinas	37,0	72,0
I.O. claro	82,3	86,0

Los resultados obtenidos con nuestros catalizadores son excelentes, si tenemos en cuenta que, en un solo paso( sin reciclado) se llega a obtener índices de octano superiores a 85.

Estos resultados sobrepasan a los obtenidos con zeolitas convencionales, en condiciones semejantes, con la salvedad de que

---

(\*)Gulf Research and Development Co., Summary refining committee-Technical Discussions ,April 23-25, 1968,Harmanville.

el tanto por ciento de carbonización, en nuestro caso, se reduce a la quinta parte, aproximadamente.

### VI.3.-PROPIEDADES TEXTURALES Y DE ACIDEZ DE LOS CATALIZADORES DESPUES DE SER UTILIZADOS EN UNA REACCION DE CRAQUEO DE GAS-OIL.

Una vez terminada la reacción de craqueo de gas-oil L se somete a los catalizadores a regeneración en corriente de aire a 650°C, con un flujo aproximado de 15 ml/min., durante 40 minutos, tiempo en le que todos los catalizadores recuperan su color blanco original. A continuación se han determinado las propiedades texturales y de acidez de los catalizadores. Para ello se han realizado las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, de forma similar a la efectuada con los catalizadores vírgenes.

En la tabla L se dan los valores de S. esp., en  $m^2/g.$ , de los catalizadores regenerados.

---

TABLA L

Superficie específica, en  $m^2/g.$ , de los catalizadores regenerados.

CATALIZADOR	Regenerado	Virgen
F72	290	310
P2	420	418
E	387	395

---

Puede observarse que los catalizadores de sílice-ortofosfato de aluminio, obtenidos en diversos medios, apenas modifican su superficie específica después de ser utilizados en una -

reacción de craqueo de gas-oil y regenerados en corriente de aire.

En las fig. 75, 76 y 77, se dan las isotermas de adsorción de nitrógeno de los catalizadores. Puede verse que los ciclos de histéresis, son similares, en cuanto a amplitud y forma, a los que presentan los catalizadores vírgenes.

Procediendo de la misma manera que con los catalizadores vírgenes, se determinó el volumen acumulado de poros y la distribución de los mismos, en los catalizadores regenerados, tras de intervenir en una reacción de craqueo de G.O. Los cálculos se realizan a partir de la isoterma de adsorción de  $N_2$  a la temperatura de nitrógeno líquido.

---

TABLA LI

Volúmenes acumulados de poros ( $\Sigma V_p$ ), en ml., de los catalizadores regenerados, comparados con los de los catalizadores vírgenes.

CATALIZADOR	Regenerado	Virgen
F72	0,54	0,55
P2	0,54	0,53
E	0,53	0,56

---

De la tabla anterior se deduce que el volumen acumulado de poros de nuestros catalizadores regenerados no difiere del de los vírgenes.

En las fig. 78, 79 y 80, aparecen las curvas de distribución de poros de los catalizadores antes de ser utilizados en el proceso de craqueo de gas-oil y tras de ser utilizados y regenerados. Podemos observar que la distribución de poros ha



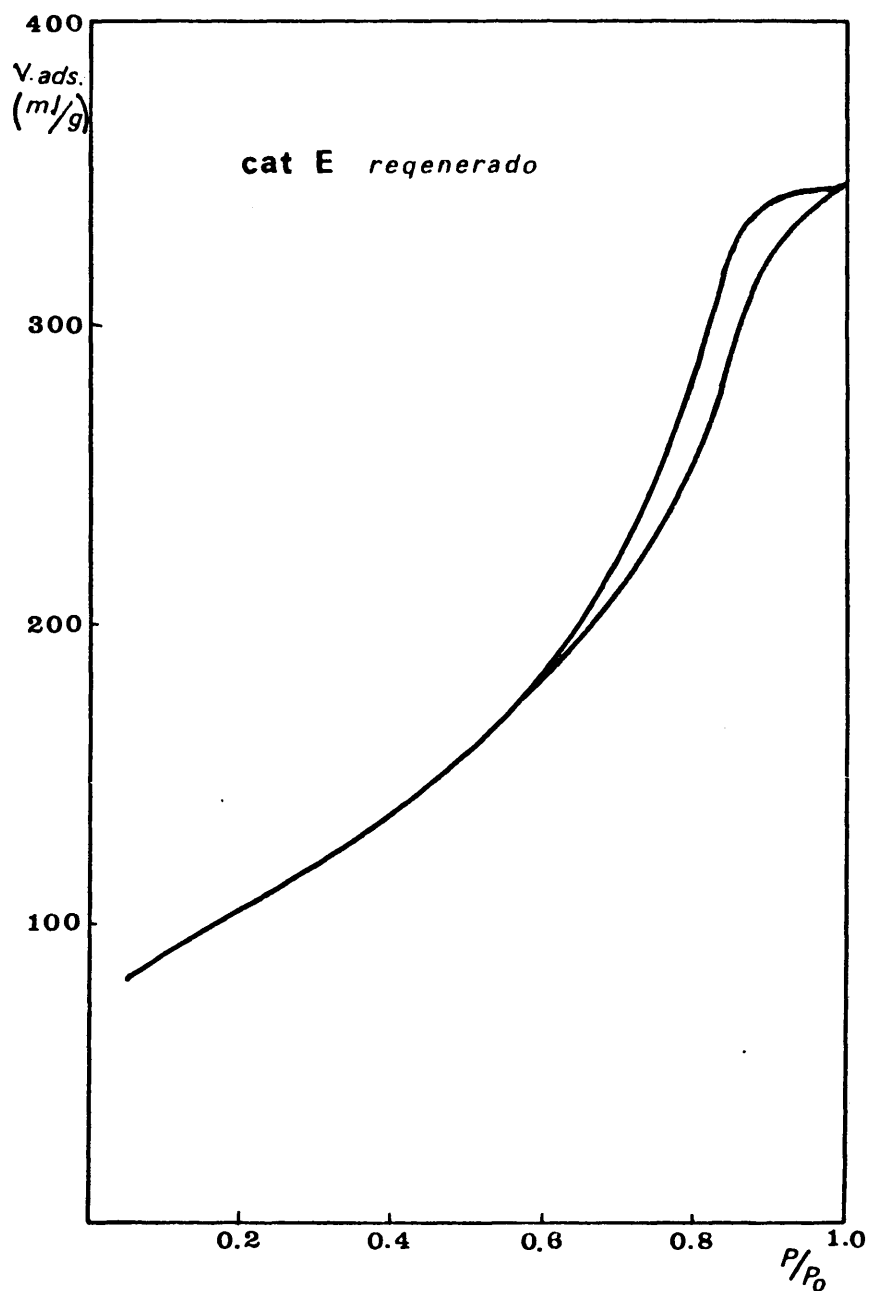


Fig.75 .- Isotherma de adsorción-desorción del CAT. E regenerado despues de una reacción de craqueo de G.0

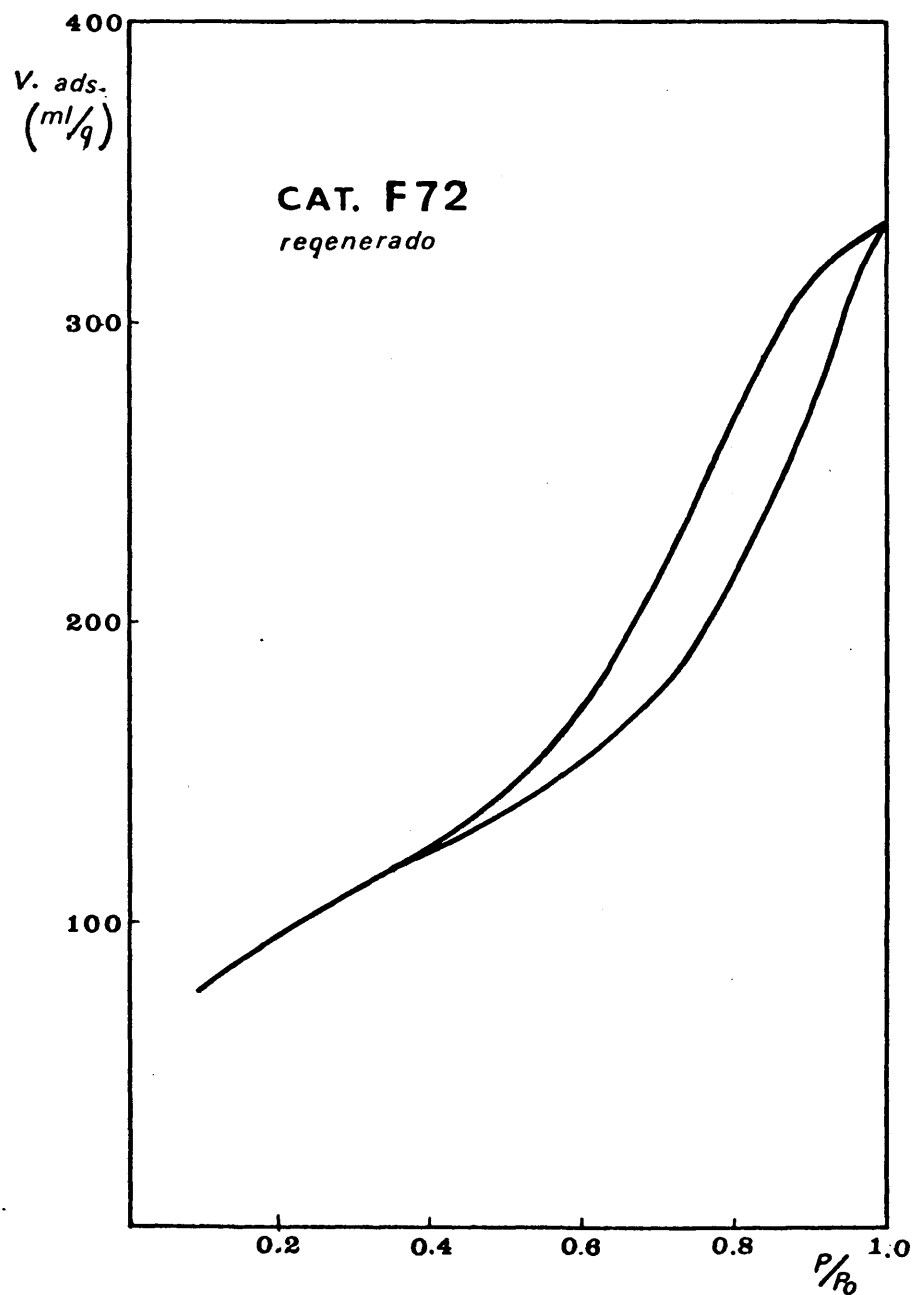


Fig. 76 .- Isotherma de adsorción-desorción del catalizador F72, regenerado, despues de una reacción de craqueo de G.O.

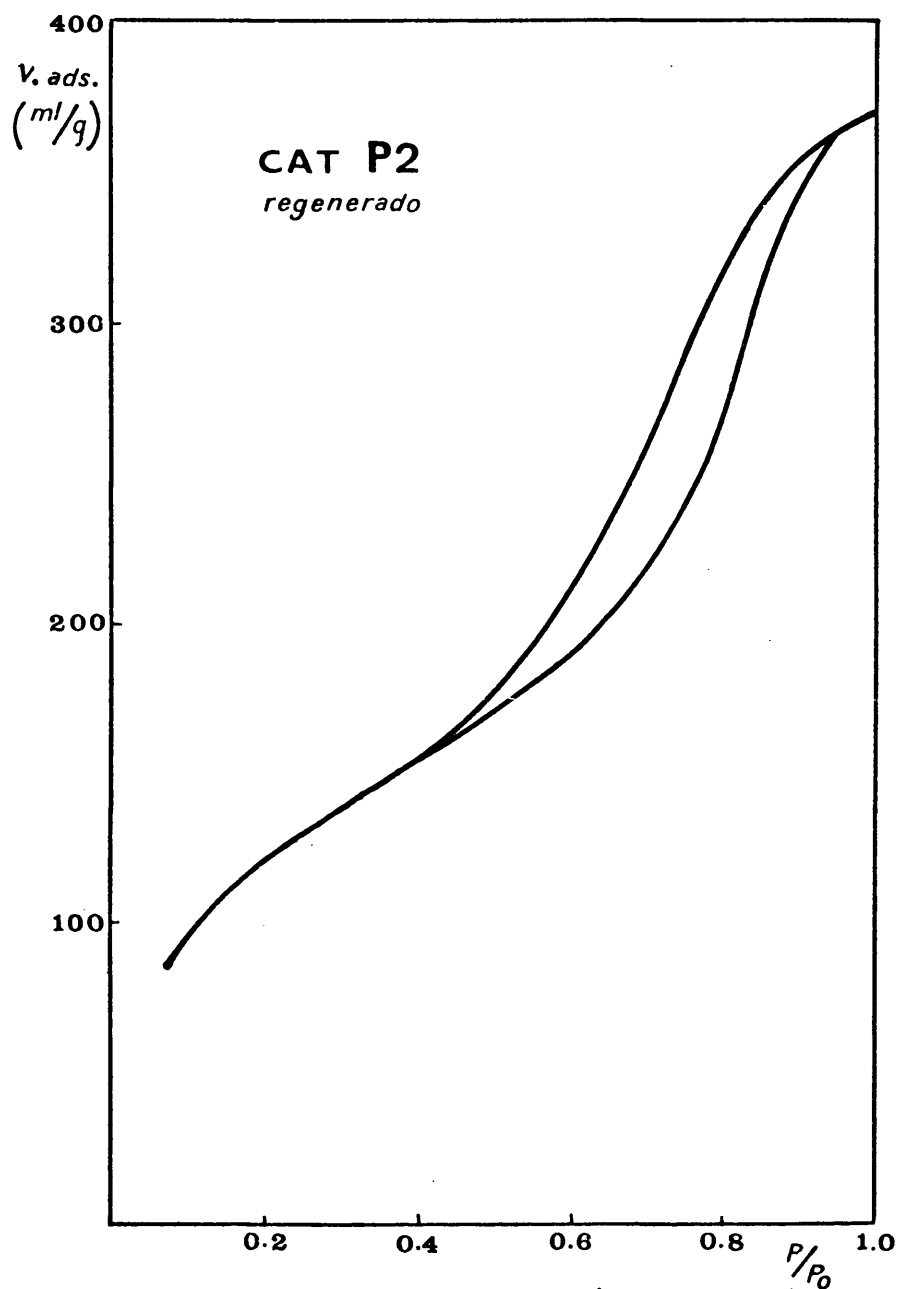


Fig. 77.- Isoterma de adsorción-desorción del CAT. P2 regenerado despues de una reacción de craqueo de G.O

variado en el sentido de aumentar la población de poros mayores a expensas de la correspondiente a los de menor tamaño. Este efecto ya ha sido observado en el apartado II de esta Memoria, cuando se somete al catalizador a periodos largos de calefacción .

Finalmente, se ha determinado la acidez por titulación con n-butilamina frente a distintos indicadores. En la tabla LII aparecen los resultados obtenidos y se comparan con los del catalizador en estado vírgen.

---

TABLA LII

Acidez, en meq/g., de los catalizadores después de ser utilizados en una reacción de craqueo de G.O y regenerados.

CATALIZADORES VIRGENES

	p-Aminoazobenceno	p-Dimetilamino- azobenceno	Rojo Neutro
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
F72	0,32	0,32	0,70
E	0,27	0,27	0,47
P2	0,16	0,19	0,72

CATALIZADORES REGENERADOS

F72	0,31	0,31	0,70
E	0,26	0,28	0,51
P2	0,16	0,19	0,71

---

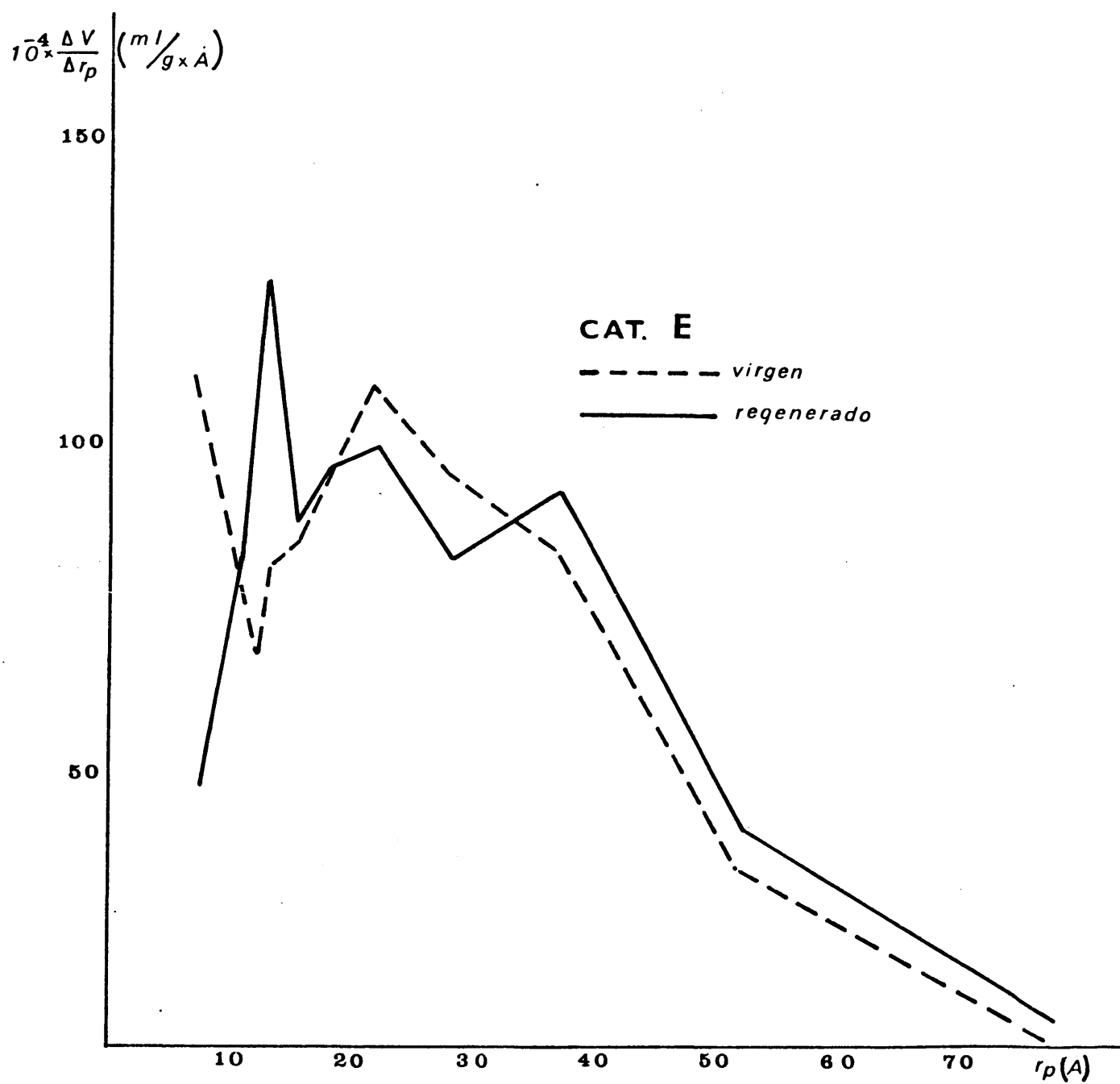


Fig. 78 .- Curvas de distribución de poros del catalizador E.

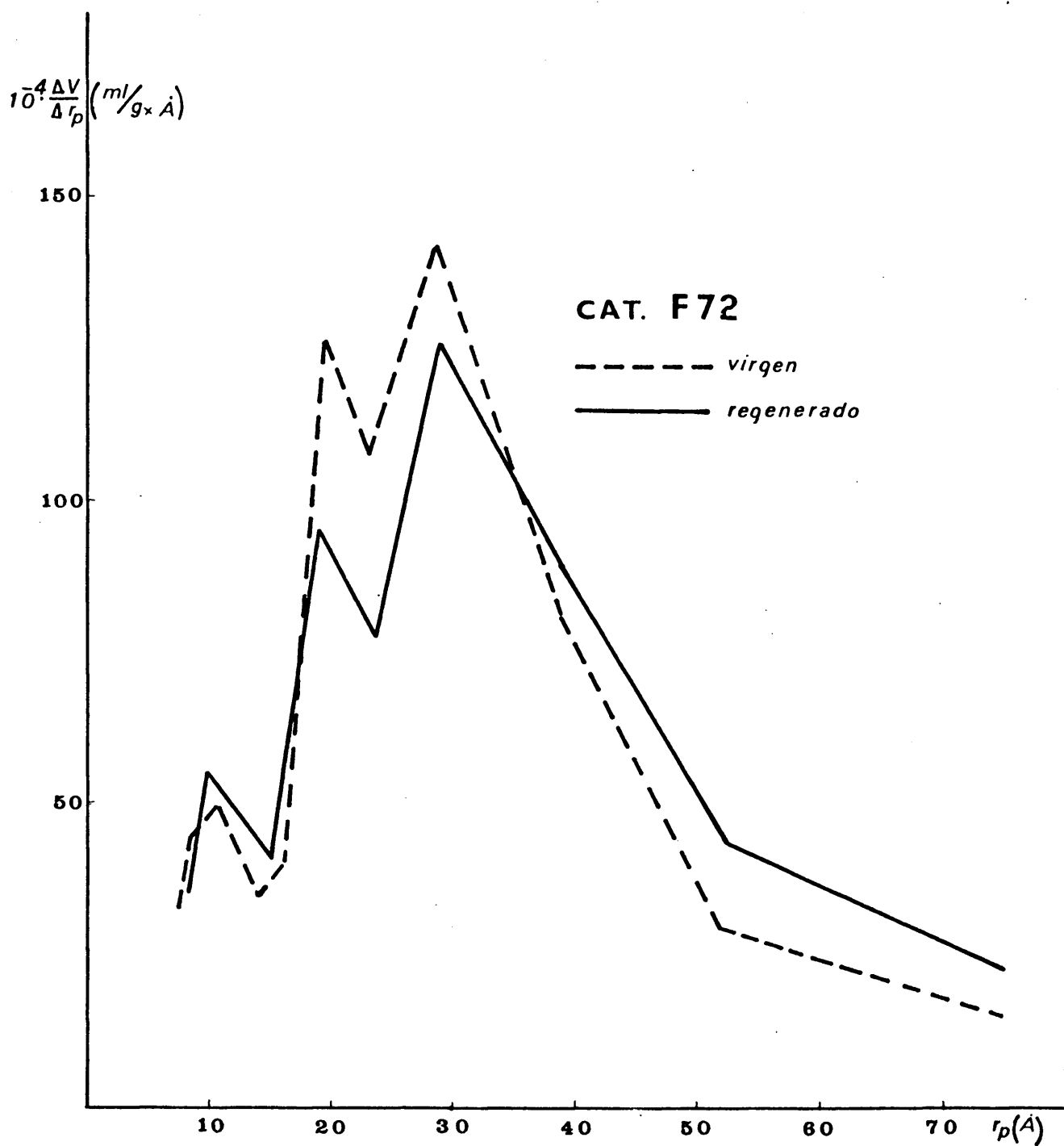


Fig. 79 .- Curvas de distribución de poros del catalizador F72.

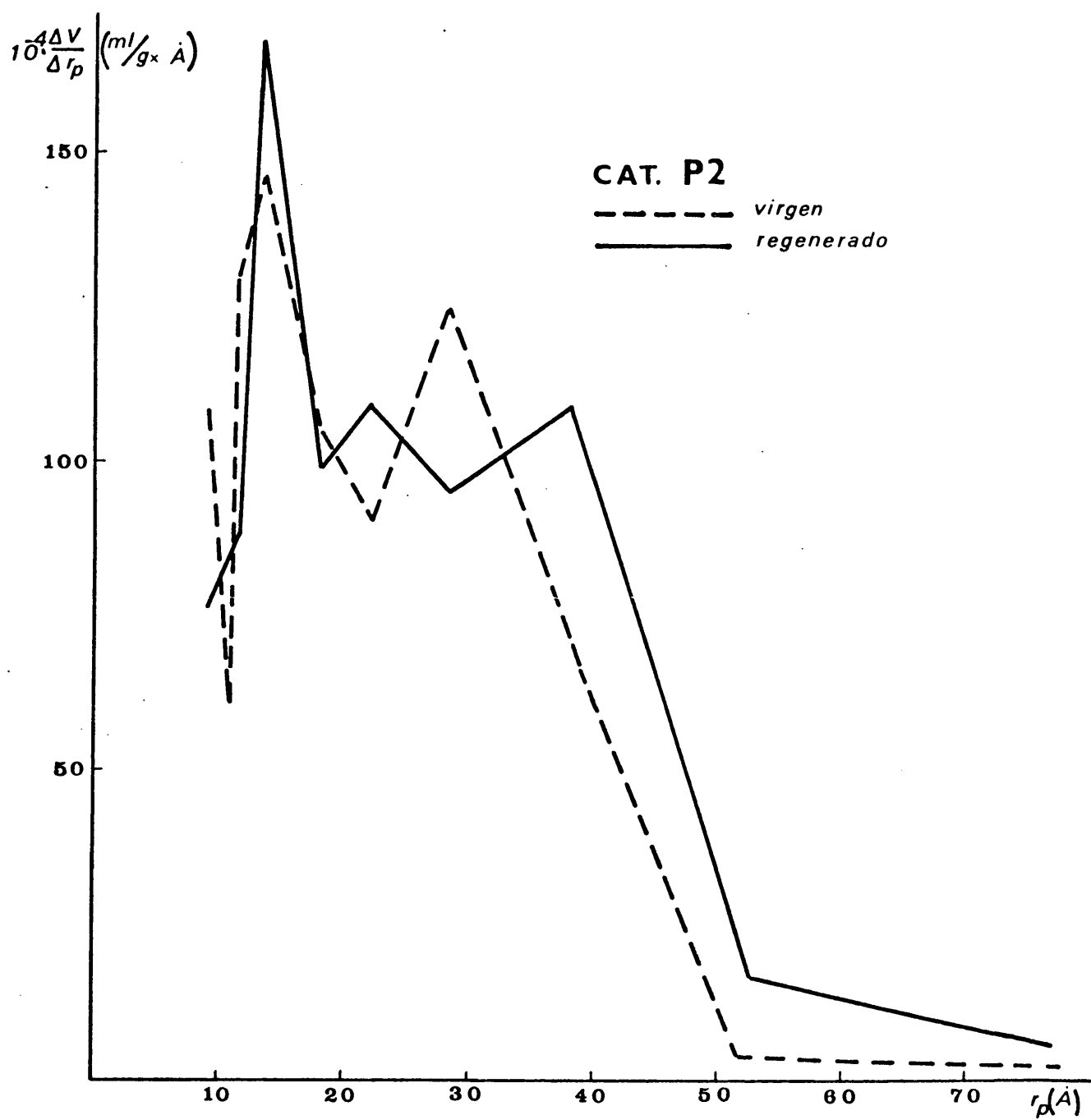


Fig. 80 .-- Curvas de distribución de poros del catalizador P2

Se observa que los catalizadores de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  después de ser sometidos a regeneración en corriente de aire, recobran también la acidez que manifiestan en estado virgen.





## **VII.- CONCLUSIONES**



De acuerdo con la línea de investigación seguida por nuestro Equipo con el fin de sintetizar nuevos catalizadores de contacto aplicables a procesos de Friedel y Crafts en fase gaseosa, hemos obtenido una serie de sistemas formados por sílice y ortofosfato de aluminio, en diferentes medios orgánicos e inorgánicos, de los que hemos realizado un amplio estudio de sus propiedades texturales de acidez. Los sistemas objeto de estudio son descritos, por primera vez en la bibliografía.

Se ha probado la actividad catalítica de éstos sistemas frente a la reacción de craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos y de diversas fracciones petrolíferas. Asimismo hemos estudiado la desactivación de éstos catalizadores, por deposición de carbón, generado en el transcurso de la reacción y por bases de Lewis contenidas en la alimentación.

Las investigaciones realizadas, conducen a las siguientes conclusiones.

1.- Los sistemas de sílice y ortofosfatos de aluminio, obtenidos por coprecipitación de ambos compuestos en el mismo medio de reacción, no presentan valores de sus propiedades texturales y de acidez, en general, aptos para ser utilizados como catalizadores de craqueo.

2.- Los sistemas de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  obtenidos por deposición de ortofosfato de aluminio sobre un gel de sílice altamente poroso, previamente preparado, presentan unas propiedades texturales y de acidez que les capacitan para ser utilizados como catalizadores de craqueo, siendo el sistema que contiene un 20% en peso de ortofosfato de aluminio el que mejores propiedades presenta.

3.- Los tratamientos químicos a que han sido sometidos los dos sistemas obtenidos en medio amoniacal, no mejoran sus propiedades texturales, siendo el sistema que posee un 20%, en peso, de

ortofosfato (el sistema F72) sometido exclusivamente al proceso de calcinación, el que posee mejores propiedades.

4.- Hemos observado la influencia del contenido en ortofosfato de los sistemas obtenidos en medios amoniacales, sobre sus propiedades texturales y de acidez. A bajas concentraciones de ortofosfato, dichas propiedades son similares a las de la sílice, utilizado como soporte.

Para concentraciones de ortofosfato comprendidas entre 20 y 50%, en peso, se forman sistemas estables de  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , en las que las propiedades texturales y de acidez de los mismos apenas varían en éste intervalo de concentraciones.

Los sistemas obtenidos con una composición en ortofosfato de aluminio del 60% en peso o superior, presentan unas propiedades texturales y de acidez similares a las del ortofosfato de aluminio puro sintetizado en las mismas condiciones.

Los sistemas han sido calcinados a una temperatura de  $650 \pm 10^\circ\text{C}$ ., optimizada por Marinas y col. para los diferentes ortofosfatos - de aluminio puros, sintetizados en condiciones semejantes a nuestros sistemas.

El tiempo de calcinación influye notablemente en la distribución de poros de los sistemas, apreciándose que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, va creciendo la población de poros de mayor radio a expensas de los de menor tamaño.

5.- Los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  obtenidos en medios oxiránicos, bien sea de óxido de etileno ( E, EL) o de óxido de propileno (P2 y PM2) presentan valores más elevados de superficie específica y - volumen acumulado de poros que el obtenido en un medio exclusivamente amoniacal ( F72 ) .

Por otra parte los tratamientos de los sistemas sintetizados en medios oxiránicos, mejoran sus propiedades texturales por tratamiento con alcohol isopropílico. Esta mejora se produce incluso en el caso de la acidez, cuando los sistemas son obtenidos en óxi

do de propileno. Por el contrario, la acción del alcohol isopropílico no se manifiesta en el caso de los sistemas sintetizados en medios amoniacaes.

En general, en los precipitados en un medio amoniacal, la obtención considerada a "microescala" conduce a sistemas con mayor - S. específica y volumen acumulado de poros que a "macroescala". Este hecho es atribuible a que el pH es más fácil de homogeneizar utilizando pequeñas cantidades de reactivos, consiguiéndose, de ésta forma, una deposición más homogénea del ortofosfato sobre la sílice. En definitiva, en éste caso la precipitación va realizándose de una forma local, dependiendo del pH de las diferentes partes de la masa de reacción.

En los sistemas gelificados en medios oxiránicos ésta diferencia de propiedades texturales no es tan acusada pues la gelificación se produce casi instantaneamente en toda la masa de reacción, con lo que la deposición de ortofosfato de aluminio en sílice se realiza de forma similar cuando se trabaja a "microescala" y a "macroescala".

6.- La acidez de los sistemas se ha diferenciado por dos procedimientos diferentes: mediante titulación con n-butilamina y por adsorción de amoniaco.

La acidez por adsorción de amoniaco en todo el intervalo de temperaturas estudiado (entre 20 y 550°C.) es siempre superior a la obtenida con n-butilamina. Esto es consecuencia del menor volumen molecular que posee el amoniaco, lo que le permite valorar determinados centros ácidos situados en poros a los que no tiene acceso la n-butilamina.

7.- En la valoración de acidez por adsorción de amoniaco se ha observado que, a medida que aumenta la temperatura de adsorción, disminuye el volumen adsorbido en monocapa. Estos resultados están en concordancia con los descritos en la bibliografía para - otros catalizadores de contacto convencionales.

La secuencia de acidez de los sistemas, determinada a  $550 \pm 10^\circ\text{C}.$ , por quimisorción de amoníaco, calculada a partir de los volúmenes de esta base adsorbidos en monocapa, y expresada en miliequivalentes por metro cuadrado de superficie específica, sigue el orden.

E > EL > F72 > PM2 > P2.

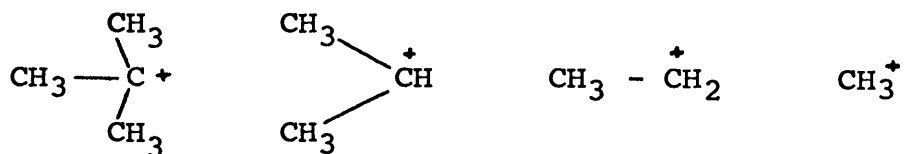
Así, pues, los sistemas gelificados en óxido de etileno, presentan mayor acidez por unidad de área superficial que los gelificados en óxido de propileno. El sistema F72, sintetizado por precipitación con amoníaco posee una densidad ácida intermedia entre ambos.

8.- Los sistemas ortofosfato de aluminio-sílice resultan ser excelentes catalizadores de craqueo. En este sentido los hemos utilizado tanto para craqueo de diferentes arenos de la serie  $\alpha$ -metélica, como de gas-oil tipo proporcionados por la industria. Los resultados obtenidos superan los conseguidos con otros catalizadores, en condicones semejantes de reacción.

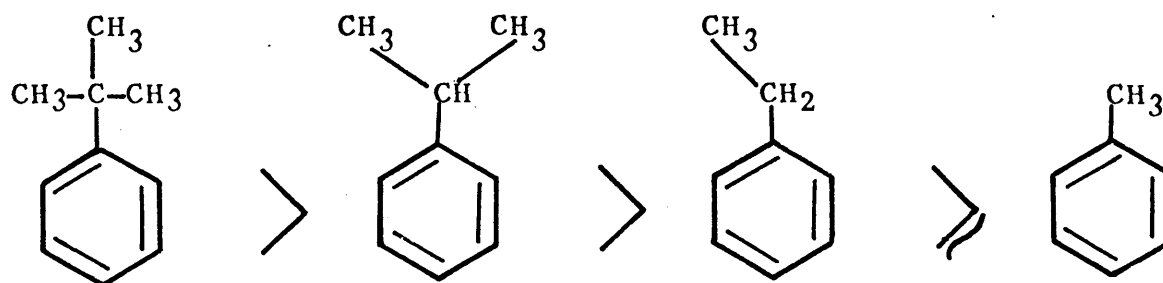
9.- La temperatura óptima de reacción en el craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos sobre los catalizadores  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  es  $550 \pm 10^\circ\text{C}.$

Esta temperatura coincide con la calculada para otros ortofosfatos de aluminio puros sintetizados en las mismas condiciones - que los sistemas estudiados en esta Memoria, si bién nuestros catalizadores dan lugar, a esa temperatura, a mayores conversiones y selectividades que aquéllos.

10.- En la reacción de craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos, la conversión a productos de origen catalítico está en función de la estabilidad del carbocatión generado durante la reacción. Así, como la estabilidad del carbocatión sigue el orden.



La susceptibilidad al craqueo está de acuerdo con la secuencia.



Estos resultados coinciden con los descritos en la bibliografía, por diferentes autores. (Thomas, Andreú, Rosa - Brussin etc.) y que los llevan a proponer un mecanismo carbocatiónico para el craqueo de arenos, en el que se generan carbocationes por ruptura del enlace carbono alifático-carbono aromático.

11.- En las mismas condiciones de reacción, la conversión obtenida en el craqueo de p-cimeno (p-metilisopropilbenceno) utilizando como catalizadores los diferentes sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  es considerablemente mayor que en el craqueo de cumeno (isopropilbenceno). Este hecho es explicable, a la luz de un mecanismo carbocatiónico, por el efecto +I que ejerce el grupo metilo y que estabiliza el correspondiente carbocatión.

12.- Para un mismo hidrocarburo, y en las mismas condiciones de operaciones, la actividad de los catalizadores  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  está relacionada con su densidad ácida superficial, expresada en meq./m<sup>2</sup>. y determinada por adsorción de amoníaco a una temperatura igual a la de la reacción correspondiente.

Así cuanto mayor es la densidad del catalizador mayor es su actividad catalítica en la reacción de craqueo de hidrocarburos alquilaromáticos.



13.- Cuanto mayor es el peso específico relativo  $60^{\circ}\text{p}/60^{\circ}\text{F}$  de la alimentación que se somete a craqueo, menor es la conversión y más pesada es la gasolina que se obtiene.

14.- En las condiciones óptimas de reacción, llegamos a obtener, con nuestros catalizadores y sin reciclado, gasolinas de 85 octanos. Este valor, a nuestro modo de ver, resulta excelente.

El I.O. claro de las gasolinas obtenidas es independiente de la naturaleza y densidad de los centros ácidos, de la temperatura de reacción y de la severidad del proceso en el intervalo de temperaturas y tiempos espaciales considerados.

15.- La desactivación de los sistemas  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , por acción del carbono depositado, en el transcurso de la reacción se ajusta a una expresión del tipo.

$$X = X_0 e^{-\beta t}.$$

donde  $X$  = conversión en el tiempo  $t$

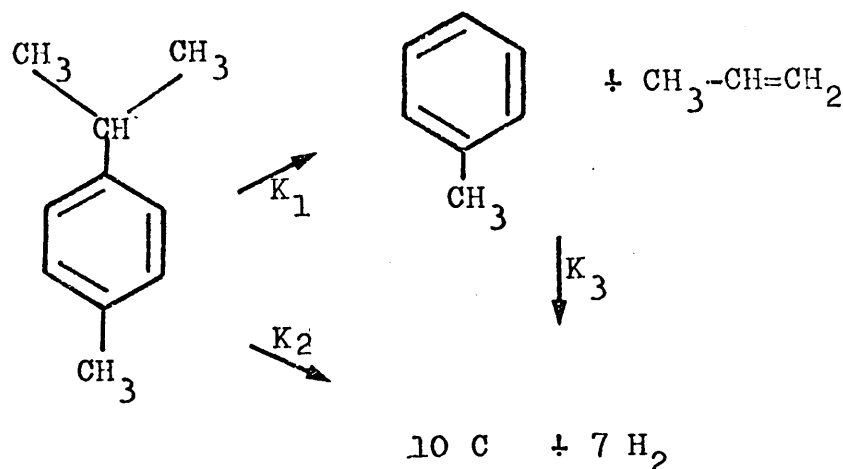
$X_0$  = conversión extrapolado a tiempo 0

$t$  = tiempo considerado

$\beta$  = cte. de desactivación, es representativa de la velocidad con que se desactiva el catalizador y depende de la naturaleza de éste y de las condiciones de reacción.

16.- Hemos observado que, mientras la conversión inicial es función de la acidez total del catalizador, determinado por adsorción de amoníaco, a la misma temperatura a la que se va a efectuar el proceso de craqueo ( $550 \pm 10^{\circ}\text{C.}$ ), la velocidad de desactivación de los sistemas es función del número de centros ácidos por unidad de superficie del catalizador. A esta característica nosotros la denominamos "densidad ácida". Según lo dicho, se sigue el orden

17.- La desactivación del catalizador con el tiempo de reacción se produce deposición de carbón sobre su superficie, como consecuencia de la degradación de los productos de reacción, tolueno y propileno, según el esquema.



El catalizador actúa únicamente sobre las constantes de velocidad de reacción del proceso 1 y no de los procesos 2 y 3 que son los que conducen a carbonización.

Así, hemos observado que el tanto por ciento de carbón depositado sobre la superficie de los catalizadores es igual para todos ellos, con independencia de su procedimiento de obtención y actividad catalítica.

Nuestros resultados están de acuerdo con los aparecidos recientemente en la bibliografía (115), (220), que indican que la carbonización de los productos de reacción parece tener lugar por vía radicalica, como consecuencia de las elevadas temperaturas a que se realizan los procesos.

18.- La desactivación de los catalizadores con el tiempo de reacción se manifiesta por una disminución paulatina de la fuerza ácida de sus centros activos, con un factor constante de desactivación, para todos los catalizadores, de :

$$f = 0,57 \times 10^{-2} \frac{\text{meq. min.}}{\text{m}^2}$$

Los autores de una determianda fortaleza ácida, van transformándose, con el tiempo de reacción, en centros de fuerza ácida inferior. La relación entre la velocidad de desactivación de los catalizadores y su "densidad ácida", expresada en meq. de acidez por metro cuadrado, es independiente del procedimiento de síntesis de los catalizadores.

19.- Por la importancia que presenta la desactivación de los catalizadores de craqueo por acción de venenos nitrogenados y sulfurados orgánicos, hemos realizado un estudio del envenenamiento de nuestros sistemas por acción de la piridina y del -tiofeno, añadidos en proporciones variables a los reaccionantes.

La desactivación, por uno en otro compuesto, se ajusta a una expresión del tipo.

$$X = X_0 e^{-\beta_x t}$$

donde  $X$  = conversión en el tiempo  $t$

$X_0$  = conversión inicial.

$t$  = tiempo considerado

$\beta_x$  = cte. de desactivación. La representamos por  $\beta_p$  o  $\beta_T$ , según se refiera a la desactivación por piridina o tiofeno, respectivamente.

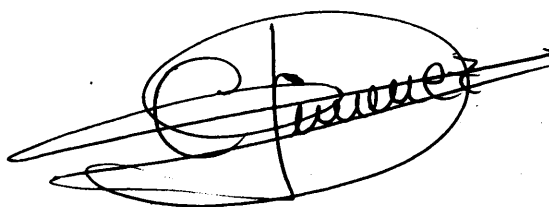
20.- La velocidad de desactivación observada en los diferentes utilizadores es mayor por acción de la piridina que por acción del tiofeno, debido a la mayor basicidad de aquella. Por esta causa, con la piridina, los sistemas presentan una mayor actividad catalítica residual,  $X_0$ , entendiendo por tal a la actividad que aún desarrollan, como catalizadores, después de ser desactivados por una cantidad dada de veneno.

La piridina, con un momento dipolar de 2,02 Debyes, puede quedarse en centros de menos fortaleza ácida del catalizador que el tiofeno, que posee 0,55 Debyes, lo que justifica un mayor poder desactivante.

21.- Los catalizadores desactivados, tanto por carbón depositado en su superficie como por la acción de piridina o tiofeno - contenidos en la alimentación, recobran sus propiedades texturales y de acidez al ser regenerados, en corriente de aire, a 550°C., durante 1 hora.

22.- La desactivación de los catalizadores por la presencia de aminas aromáticas contenidas en la alimentación, se realiza, fundamentalmente, por acción del amoníaco que se produce por descomposición térmica de la amina aromática; observándose que la desactivación del catalizador es tanto más rápida cuanto mayor es la descomposición térmica de la amina.

En definitiva, tanto por las conversiones a que dan lugar, como por su resistencia a la desactivación y facilidad de regeneración, los sistemas ortofostato de aluminio-sílice se nos presentan como excelentes catalizadores de craqueo de fracciones petrolíferas y, es de prever, que como excelentes catalizadores de cualquier proceso de Friedel y Crafts en fase gaseosa.

A handwritten signature, possibly "C. Suarez", is written inside an oval shape. The signature is written in a cursive style with a vertical line through the middle of the oval.



## **VIII.- BIBLIOGRAFIA**



- (1).-DELMON,B.;JACOBOS,P.A.y PONULET,G.-"Preparation of Catalysts",Elselvier,1976.
- UNGER,K.-Angew. Chem. Internat. Edit.,11,268(1972).
- (2).-GREGG,S.J. y SING,K.S.-"Adsorption, Surface Area and Porosity", Acad. Press,1967.
- (3).-THOMAS,J.M. y THOMAS,W.J.-"Introduction to the principles of Heterogeneous Catalysts".-Acad. Press,1967.
- (4).-FRIPIAT,J.:CHAUSSIDON,J. y JELLI,A.-"Chimie-Physique des Phenomenes de Surface".-Masson,1971.
- (5).-"Methods of Surface Analysis".-Vol. 1.-Methods and Phenomena. John Wiley,1975.
- (6).-"Catalysis: Homogeneous and Heterogeneous".Proceeding of the International Symposium on the relation between Heterogeneous Catalytic Phenomena".-Bruselas,Oct.1973.
- (7).-LINSEN,-"Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts".-Acad. Press,1969.
- (8).-SZABO,Z. y KALLO,D.-"Contacts Catalysts".-Elsevier, Amsterdam,1975.
- (9).-KARPS,S.:LOWELL,S.;MUSTACNOLO,A.-Prezm. Chem.,61,610(1972)
- (10).-ROMOTOWSKY,T. y POLANSKI,A.-Anal. Chem. 44,2395(1972).
- (11).-HANNA,K.M.:ODLER,I.:BRUNNAUER,S.:HAGYMASSY,Jr.J. y BODOV, E.E.- J. Colloid. Interf. Sci.,45,27(1973).
- (12).-MUELLER,W.-Z. Phys. Chem.,83,118(1973).
- (13).-DELON,J.F.-Slicates Ind.,36,89(1971).
- (14).-RADJY,F. y SELLEVOLD,E.J.- J. Colloid. Interf. Sci., 30,367(1972)
- (15).-ROOTARE,H.M.- C.A.,78,45452a/1973)
- (16).-SVATA,M.-Powder Technol,5,345(1972).
- (17).-ROOTARE,H.M. y SPENCER,J.-Powder Technol,6,17(1974).
- (18).-WOTZAK,G.P.- Amer. Instit. Chem. Eng. J.- 20,197(1974)
- (19).-KRASOTKIN,I.S.;DUBROVINSKY,R.L. y KUZMENKO,A.S.-Zap. Lenning. Gorm Int.,50, 148(1970).



- (20).--CHU, I.F. y RUCKENSTEIN, E.--J. Catal., 41, 504(1978).
- (21).--SAMIR, K.G.; SARKAR, H.S. y SACHA, N.C.--J. Chrom. 74, 172(1972).
- (22).--FAREY, M.G. y TUCKER, B.G.--Anal. Chem., 43, 1307(1971).
- (23).--TURCER, B.G.--Anal. Chem., 47, 778(1975).
- (24).--TREMANIE, P.R. y CRAIG, D.G.--Anal. Chem., 48, 380(1976).
- (25).--"Chem. Abstr."--83, 152381x(1975).
- (26).--DUPREZ, D. y PERROT, J.M.--C.R. Acad. Sci. SerC, 275(16)  
849(1972).
- (27).--BALDWIN, C.A.--J. Chem. Soc. Far. Trans., 71(4), 972(1975).
- (28).--GOLKA, H.; JEZOWSKA-TRZE., B.--Anal. Chem., 48, 1754(1976).
- (29).--BUYANOVA, N.E.; KARMAUKHOV, A.P. y RYBACK--Kinet. Katal.  
13, 763(1972).
- (30).--CHOSH, S.K.; SARKAR, H.S. y SAHA, N.C.--J. Chromatogr., 74,  
171(1972).
- (31).--KARPS, S. LOWELL, S. y MUSTACNOLO, A.--Anal. Chem., 44, 2396  
(1972).
- (32).--CHONDHARY, V.R. y DORAISWAMY, L.K.--Ind. Eng. Chem. Prod.  
Res. Develop., 10, 218(1971).
- (33).--Mac DONALD, W.R. y THABGGOOD, H.M.--J. Chem. Eng., 50, 426(72)
- (34).--HASHIMOTO, N. y SMITH, J.M.--Ind. Chem. Fundaments; 12, 353  
(1973).
- (35).--MAKAR, K. y MENILL, R.--J. Catal., 24, 546,(1972).
- (36).--CHU, Y.F. y RUCKENSTEIN, E.--J. Catal., 41, 373(1976).
- (37).--THOMAS, C.L.--"Catalytic Processes and Proven Catalysts"  
pag. 26-36, Acad. Press, 1970.
- (38).--HIRSCHLER, A.E.--J. Catal., 6, 1(1966).
- (39).--BOURNE, K.H.; CANNINGS, F.R. y PITETKLY, R.C.--J. Phys.  
Chem., 75, 220(1971).
- (40).--BENESI, H.A.--J. Catal., 28, 176(1973).
- (41).--KAVSKAMI, T.; KONDO, A. y OGINO, Y.--Bull. Soc. Chim. Fr.,  
44, 1772(1971).
- (42).--JHONSON, O.I.--J. Phys. Chem., 59, 823(1955).--

- (43).--KLADING,W.-J. Phys. Chem.,80,262q(1976).
- (44).--TUNG,S.E, y EDUARD,M.-J. Catal.,10,141(1976).
- (45).--HATTORY,H. y SHIBBA,T.-J. Catal., 12,141(1968).
- (46).--BENESI,H.A.-J. Am. Chem. Soc.,78,5490(1956).
- (47).--MARINAS,J.M.-Tesis Doctoral,Fac. Ciencias,Univ. Complu  
tense,Madrid,Serie A,nº 141(1971).
- (48).--YAMANAKA,T. y TANABE,K.- J. Phys. Chem.,79,2409(1975).
- (49).--MARINAS,J.M.;SINISTERRA,J.V. y JIMENEZ,C.-Observaciones  
no publicadas.
- (50).--CHATELENT,M.;SICLET,G.;LENOIR,J. y EYRAND,CH. -Bull. Soc.  
Chimie de France,10,3387(1969).
- (51).--TAMELE,W.M.-Disc. Faraday Soc.,8,270(1950).
- (52).--BENESI,H.A.-J. Phys. Chem.,61,970(1957).
- (53).--TAKE,J.;KIKUCHI,N. y YONEA,Y.-J. Catal., 21,161(1971).
- (54).--RICHARDSON,R.L. y BESON,S.W.- J. Phys. Chem. Soc.,405(57).
- (55).--BASKHI,K.R. Y GAVALAS, G.R.- J. Catal.,38,326(1975).
- (56).--BASKHI,K.R. y GAVALAS, G, R. -J. Catal.,38,312(1975).
- (57).--NAVALINIKA,M.D.;ROAMOSKY,B.V. y TOPKIEVA,K.V.-Kinet.  
Katal.,13,1340(1972).
- (58).--TOPCHIEVA,K.V. y THONG,H.- Zh. Khim., 47,2103(1973).
- (59).--DEWING,J.;MONKS,G.T. y YOULL,B.-J Catal.,44,226(1976).
- (60).--MILLS,G.A.;BOEDECKER,E.R. y OBLAD,A.G.- J. Am. Chem.  
Soc., 72,1554(1950).
- (61).--DEWING,J.;WILMOT,W.H.;BATRHE,R.T. y MACLVER,D.S.- Procee  
ding of the 3<sup>rd</sup> International Congress on Catalysis, Ams-  
terdam,1964,Vol2,John Wiley,N. York,1965,p 1288.
- (62).--LAW,M.J.D.;RAMAMURTHI,P.-J. Phys, Chem.,73,3161(1968).
- (63).--BASILA,M.R. y KANTNER,T.R.- J. Phys. Chem.,71,467(1967).
- (64).--GAY,L.D. y LLIANG,S.-J Catal.,44,306(1976).
- (65).--WILLIAM,BOYD,HOTON, y RUSSEL.- J. Catal. 3, 113-122,  
(1964).
- (66).--DAMON,J.P.;BONNIER,J.M. y DELMON,B.- Bull. Soc. Chim.  
Fr. nº 3-4,449(1975).
- (67).--FORNI,L. Catal. Rev. -8(1),65(1973).
- (68).--SCHWAB,G."Catalysis".-Van Nostrand,Co. Inc.,1933.

- (70).--MEDEMA,J.-J. Catal.,37,91(1975).
- (71).--BALLIVET,D.;BARTHOMENT,D. y TRAMBOUZE,Y.- J. Cat.,4,53(65).
- (72).--CHORBEL,A.;HOANG-VAN,C. y TEICHNER,S.J.-J.Catal. 6,182(67)
- (73).--GERVERICH,H.R.;LARSON,J.G. y KEITH ALL,W.-J. Catal.,41,  
46(1965).
- (74).--PEROT,G.;GUINET,M. y MAUREL,R.- Bull. Soc. Chim. Fr.,  
3-4,359(1976).
- (75).--LEMBERTON,J.L.;PEROT,G.;GUINET,M. Y MAUREL,R.- J. Catal.  
41,14(1976).
- (76).--JACOBS,D.A.;DECLERCK,L.J.;VANDAMME,L.J. y UYTRE-HOEVEN,  
J.B., Far. Trnas. I,7,1545(1976).
- (77).--SAKAI,Y. y HATTORI,H.- J. Catal.,42,37(1976).
- (78).--TUNG,S.E. y MCININCH,E.-J. Catal.,3,229(1965).
- (79).--CLARK,J.;LAGLOIS,G.E. y WHITE,R.T.-J. Am. Chem. Soc.,84,  
1204(1962).
- (80).--SINISTERRA,J.V.- Tesis Doctoral, Fac, Ciencias, Univ,  
Complutense,Madrid,Marzo 1975.
- (81).--JACOBS,P.;LEEMAN,H.y UYTREHOEVEN,J.-J. Catal.,33,17(1974).
- (82).--DOWDEM,D.A.-Endeavour,23,69(1965).
- (83).--BRANDON,G.H.-Endeavour,22,90(1964).
- (84).--MORRISON,G.H. y SILODZIAN,G,-Anal. Chem.,47,9331(1975).
- (85).--GERMER,L.H.-Physics Today,19(1964).
- (86).-- Catal. Rev. 866,(1972).
- (87).--GARNER,H.R. y PACKER,H.- Adv. Catal.,17,109(1968).
- (88).--CVETANOVIC,R.J. y MAENOMIYA,Y.- Adv. Catal.,17,103(1968).
- (89).--HILLAR,S.A.;FIGOLI,N.S. y PARERA,J.M.-Revista de la Fac.  
de Ingenieria Química, Univ. de la Plata( Argentina),38,  
19,(1968).
- (90).--ROSENCWAIG,A.-Anal. Chem.,47,592(1975).
- (91).--HANSFORD,D.-Discuss. Far. Soc.,60,273(1975).
- (92).--RYLANDER,P.N. y GREENSFELDER,H.-"Catalysis in Organic  
Sintesis",Acad. Press,1976.
- (93).--HOWE,M.;WATTERS,K.L. y GREENLAR,R.G.-J. Phys. Chem.,80,  
382(1976).

- (94).-LOZOS,G.P.y HOFFMAN,B.A.- J. Phys. Chem.,78,2110(1974)
- (95).-OQUENDO,C.J.;RINCON,R.E.;OLIVERA,H.E. y SCAGNETTI,E.A.-  
Revista de Fac. de Ingeniería Química,Universidad de la  
Plata(Argentina),37,357(1968).
- (96).-PERI,J.B.-Disc. Far. Soc.,52,55(1971).
- (97).-PERI,J.B.- J. Phys. Chem. 10,3165(1966).
- (98).-GATI,G.;FAY,L. y JOVER,B.- Chem. Z.;95,907(1971).
- (99).-GATI,G.-J. of Catalysis,34,203(1974).
- (100).-WHITE,P.J.- Oil and Gas Journal.-Mayo 20,119-112(1968)
- (101).-Anónimo.- Oil and Gas Journal.-66,103(1968).
- (102).-CIAPETTA,F.G. y HENDERSEN,D.S.-Oil and Gas J.,65,88(1967).
- (103).-THOMAS,C.L.-"Catalitic Processes and proven Catalysts".  
Academic Press,1970.
- (104).-McKETTA,J.J.Jr.- Advan. Petrol. Chem. Refining,5,211  
(1962).
- (105).-GREENSFELDER,B.S.- Advan. Chem. Ser.,5,3(1951).
- (106).- RYLAND,L.B.;TAMELE,M.W. y WILSON,J.N.- Catalysis, 7,1,  
(1960).
- (107).-BARRET, P.(editor).-"Reaction Kinetics in Heterogeneous  
Chemical Systems".-Elsevier,1975.
- (108).-BLOCH,H.S.;PINES,H. y SCHMELING,L.- J. Am. Chem. Soc.,  
68,153(1946).
- (109).-THOMAS,H.-Ind. Eng. Chem.,41,2864(1949).
- (110).-ARROYO,A.G.;GARCIA DE LA BANDA,J.F. y HERMANA,E.- An.  
Quim. 63,847(1967).
- (111).-HORTON,J. Act. Cient. Ven.-3<sup>er</sup> Simposio Iberoamericano  
de Catálisis(1973).
- (112).-ANDREU,P.;VILLAMIZAR,C. y CAVALLETO,G.- Act. Cient. Ven.  
24,126(1973).
- (113).-PRATER, C.H.D.; LAGO,R.M.-Adv. Catal.,8,293(1956).
- (114).-LEVENSPIEL,O.-"Ingeniería de las reacciones químicas".  
Ed. Reverté,1974.
- (115).-BEST,D.;WOJCIECHOWSKI,W.-J.of Catal.,31,74(1973).

- (117).-PARERA,J.M.:HILLAR,S.A.; J. of Catal.,21,70(1971)
- (118).-RASE,H.F.;KIRK,R.S.; Chem. Eng. Prog., 50,35(1954).
- (119).-PLANK,G.J.;NACE,D.M.- Ind. Eng. Chem. 47,2374(1955).
- (120).-ROSA-BRUSSIN,M.:GOLDWASSER,M.:HAJEK,M.-Act. Cient. Ven.  
120,24(1973).
- (121).-MATMAN,R.V.;LAGO,R.M.:PRATER,CH.D., Adv. Catal., 9,  
531(1957).
- (122).-HORTON,W.B.;MAATMAN,R.W.- J. of Catal.,3,113(1964).
- (123).-TRAMBOUZE,Y.;MOURGES,L.:PERRIN,M.: Comptes Rendus,236,  
1023(1953).
- (124).-UNGER,K.-Angew. Chem. Internat. Edit., Vol 2(1972).
- (125).-HIGTOWER,W.: Delmol edit. Elsevier,Sc. Pub. Comp. ,  
Amsterdam,1976.
- (126).-JOHNSON,O.; J.Phys.Chem., 59,827(1955).
- (127).-SIDORENKOV,G.;OLESCHUK,A.-USSR,418.08425 Feb.1974.
- (128).-THOMAS,CH.L.;HAENSEL,V.:(to Universal Oil Products Co.)  
U.S.,2,448,160.Ang.,31,1948.
- (129).-STUART,E.;HORSLEY and DEREK: NOVELL,W.- J. of Colloid.  
and Interf. Scien., vol.48.10(1974).
- (130).-LAMGDON,A.G.,WILSON,A.T.- J. of Colloid. and Interf.  
Scien., Vol.48,10(1974).
- (131).-FLEER,G.J.;LIKLEMA,J.- J. of Colloid. and Interf, Scien.  
vol. 46,(1974).
- (132).-PERI,J.B.-Discuss. Faraday Soc., 52,55(1971).
- (133).-PERROT,K.W. and GLANDON.- J. of Colloid. and Interf.  
Scien., vol.48,July,1974.
- (134).-KEARBY,K.K.(ESSO RESEARCH ENG.CO.,LINDEN,N.J.).- Actes  
Congress Intern. Catalyses,2e,Paris,2,2267(1960).
- (135).-KLUG,H.P. y ALEXANDER,L.E..-"X- ray Diffraction Proce-  
dures" Jhon Wiley, New York(1953).
- (136).-ANDERSEN,J.R..-"Structure of metallic Catalysts".- Aca-  
demic Press-London and New York(1975).

- (137).-RAYMOND,P.;MAYER,R.- J. of Phys. Chem.,IV,3867(1967).
- (138).-LANGMUIR,I.: J. Am. Chem. Soc.,40,1361(1918).
- (139).-BRUNAUER, EMMETT y TELLER.- J. Am. Chem. Soc.,60,  
309(1938).
- (140).-HILL,T.L.- Adv. C tal.,4,211(1952).
- (141).-EVERETT,D.H.-Proc Chem.Soc., 38(1957).
- (142).-YOUNG,M.M. and CROWELL,A.D., "Physical Adsorption of  
Gases", Butterworths, London(1962).
- (143).-BENSON,J.E.,-Proc, Chem. Soc. 38(1957).
- (144).-HALSEY,G.D.; J.Chem. Phys. ,16,931(1948).
- (145).-STEELE,W.A.- J. Chem. Phys., 25,819(1956).
- (146).-HILL,T.L.- J. Am. Chem. Soc., 68,1941(1946).
- (147).-JURA,G. and HARKINS,D.- J. Am. Chem. Soc., 68,1941(1946).
- (148).-ROSENCWAIG,A.- Anal. Chem. 47,592A(1975).
- (149).-ZHDANOV, A.V.;KISELEV.+ Dolk. Akad. Nauk. SSSR,138,  
866(1961).
- (150).-MILENKO,V: SUSIC,J.- Journal of Phys. Chem. II, 1975(1969).
- (151).-BRUNAUER y TELLER.- J. Am. Chem. Soc., 59, 2682(1937).
- (152).-DE BOER,J.H., in "The structure in properties of porous  
materials"(D-H-Everett y S. Stone eds.) Butterworths,  
London 1958.
- (153).-GERMAIN,J.E.-"Catalyse Heterogene".Ed. Dunod,Paris,1959
- (154).-KISELEV, A.V.; Discuss Faraday Soc.,14(1971).
- (155).-ALARIOS, M.- Tesis Doctoral, Serie A, nº 110,Madrid,1970.
- (156).-WALLING.- J. Am. Chem. Soc. 72,1164(1950).
- (157).-WEIL-MALHERBE,H. y WEISS,J.- J. Chem. Soc..2164(1948).
- (158).-TRAMBOUZE,Y. De MORGUES,L. y PERRIN,M.- J. Chem. Phys.  
51,723(1954).
- (159).-HALL,W.K.,LEFTIN,H.P.,CHESELKE,F.J.- J. Catal.,2,506(1963).
- (160).-MURAKAMI,Y. y SHIBA,T.- Aôtes Congress Int. Catal., 2e,  
Paris III, Nol. 129(1960).
- (161).-PINES, H.;MANASEN, J.; Adv. Catal.,16,49(1966).
- (162).-PERI,J.B.- J. of Phys. Chem.,10,3169(1966).

- (164).--PERI, J.B. and HENSLEY, A.L.Jr.- J. Phys. Chem, 72, 2926 (1968).
- (165).--MATSUZAKI, I.; FURUDA, Y.; KOBAYASI, T.- Shokubai(Tokio), 4(4), 353
- (166).--"Handbook of Chemistry and Physics"; The Chemical Rubber, Co., Ohio, 51ed.(1971).
- (167).--KOUBEK, J.; VOLF, J. y PASSEF, J.: J. Catal. 38, 385(1975)
- (168).--MENDIORIZ, S.; HERMANA, E.: Act. Cient. Venez., 24, 180(1973).
- (169).--LOW, M.J.D.- J. Phys, Chem. III, 1726(1967).
- (170).--PERI, J.B.- Journal Phys. Chem., 70, 2937(1966).
- (171).--MOFFAT, J.M.: J. of Catal., 39, 419(1975).
- (172).--LOW, M.J.D.: RAMAMURTHY, N.; J. Phys. Chem, 3, 1972(1967).
- (173).--ELOVICH, J.- Acta Científica Venezolana , 24, 180, (1973).
- (174).--GUERASIMOV, F. y col.-"Curso de Química Física". Vol. II Ed. Mir. Moscú(1970).
- (175).--AMENOMIYA, J.- J. Catal., 46, 326(1977).
- (176).--HIRSLER, A.E.- J. Catal., 6, 1(1966).
- (177).--ROSYNEK, M.P. y STROG, F.L.-J. Catal, 91, 312(1976).
- (178).--PANNELL, R.B.; CHUNG, K.S. y BARTHOLOMEW, C.H.: J. Catal. 46, 340(1977).
- (179).--STEPHAN, J.J. y PONEC, V.- J. Catal, 42, 1(1976).
- (180).--BROWN, M.F. y GONZALEZ, R.D.- J. Catal. 44, 473(1976).
- (181).--POJE, D.; WALJER, D.S. y MOSS, R.L.- J. Catal., 28, 46(1973).
- (182).--BALTZLY, R.- J. Org. Chem., 41, 928(1976).
- (183).--BALTZLY, R.- J. Org. Chem., 41, 933(1976).
- (184).--FAZLI-KHOSVOCHAH, R. y KIEFFER, R.- Bull. Soc. Chim. Fr. n°3-4, 723(1975).
- (185).--WHEDER, A.-Advances in Catalysis, vol/p.250, Academic Press New York, 1951.
- (186).--JIMENEZ, C.; MARINAS, J.M., SINISTERRA, J.V.; An R.S.E.F.Q. (1974).

- (187).--VOLDMAN,B.:RAMACHANDRAN,P.A. y HUGHES,R.- J.Catal. 42, 309(1976).
- (188).--JOHNSON,D.W. y GALLAGHER,P.K.- Termochimica Acta,7,303, (1973).
- (189).--PLAMBERG,P.W.:RIACH,G.E.: WEBWER,R.E..-"Handbook of Auger Electron Spectroscopy".-Physical Electronic Industries.- Inc. Edi.-Minnesota(1974).
- (190).--RYLANDER,P.N. y GREEFIELD,H."Catalysis in Organic Chemistry"; Academic Press(1976).
- (191).--EBERLY,P.E.;I.E.: Chem. Proc. Des. and Dev.,5,193(1966).
- (192).--SADA,E.;WEN,S.Y.,- Chem. Eng. Sc., 22,559(1967).
- (193).--GRECO,G.;ALFANI,F.- J. Catal.,30,155(1973).
- (194).--WHEELER,A.: Adv. in Catal.III,249(1951).
- (195).--WHEELER,A.: Catalysis(P.H. Emmett,Ed.) vol. 2,Reinhold, New York 1955.
- (196).--WEISZ,P.B. and PRATER,C.D. "Advances in Catalysis," vol.6 Academic Press, New York,1954.
- (197).--CARBERRY,J.J..- A.J. Chem. E. II.,7,350(1961).
- (198).--CARBERRY,J.J.- Chem. Eng. Sci.,17,675(1962).
- (199).--OESTERGAARD,K.-Act. Chem.Scand., 15,2037(1961).
- (200).--WEISZ,P.B. and SWEGLER,E.W.,J.Phys. Chem,59,823,1957.
- (201).--LEVENSPIEL,O.-J. of Catal.25,265(1972).
- (202).--OZAWA,I.:BISCHOFF,K.B.- J.E. Pro. Des. and Dev., 7,72, (1968).
- (203).--HERINGTON,S.E.;RIDEAL,E.K.- Proc. Royal Soc.(London),A, 184,434(1945).
- (204).--GERMAIN,S.E.;MANREL,R.- Comp. Redus,247,1854(1958).
- (205).--BLANDING,B.- Ind. Eng. Chem. 45,1187(1953).
- (206).--THOMPSON,C.J. "Sulfur Compound Characterization Studies Report of Investigations"; 6879,17pp.
- (207).--MULLIKEN,R.S.- J. Am.Chem. Soc.,74,811(1952).
- (208).--GARNETT,J.L. y SOLLICH,W.A.- Adv. Catal.,15,95(1966).



- (209).--CALF, G.E., GARNETT, J.L. y PICKLES, V.A.: Austral. J. Chem. 21, 95, (1966).
- (210).--MAXTED, E. y EVANS, H.: J. Chem. Soc. 603(1937).
- (211).--KELBER, C.: Ber., 49, 1869(1916).
- (212).--FARMER, V.C.: J. Chem. Soc., A, 344(1966).
- (213).--SWOBODA, A.R.: KUNZE, G.W.--Clays. Clay. Min., 13, 277(1966).
- (214).--SAUNDER, P.C.-- J. Phys. Chem., 74, 4323(1970).
- (215).--DALLA BETA, R.A. y BOUDRAT, M.--"Acta del 5º Congr. Intern. de Catal.". Hightower, J.M., Edit.. Holanda, pag. 1329(1973).
- (216).--KHASSAN, S.A.: EMEL'YANORA, G.I.; LEBEDER, V.V.P. y ZEV, N.I. Russ. J. Phys. Chem., 44, 821(1970).
- (217).--FLYNN, P.C. y WANKE, S.E., J. Catal., 35, 432(1975).
- (218).--GREENSFELDER, H.V.; VOGEL y GOOD, G.H.; Ind. Eng. Chem., Nov. 1949.
- (219).--ALEXANDER, B.S.; SHIMPS, H.G.--Natl. Petroleum News, 36, 31R, 533(1944).
- (220).--JANARDHAN, P.B. and RAJASWARI, S.-- Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 16, 52(1977).